ENDEAVOUR

Revista trimestral destinada a registrar el progreso de las ciencias al servicio de la humanidad

---

VOLUMEN XVI Octubre 1957 NUMERO 64

SUMARIO

070.432:92:53/59:66
Editorial: Un tecnólogo olvidado: Réaumur 183

539.154.3:545.8
La resonancia magnética nuclear — R. E. RICHARDS — 185

581.175:541.135.2
Los electrolitos en los tejidos vegetales — R. N. ROBERTSON — 193

620.183:669.017:623.444.2:739.7
El tratamiento artístico de las superficies metálicas — CYRIL STANLEY SMITH — 199

582.579
Azafranes y plantas similares — E. F. WARBURG — 209

577.15.084:541.12
Nuevas técnicas para el estudio de mecanismos enzimáticos — H. GUTFREUND — 217

541.118
La química de las altas temperaturas — G. PORTER — 224

070.432:001.1
La unidad del conocimiento 229

049.3
Revista de libros 230

Revistas resumidas de libros 235

Notas sobre los colaboradores 236

Libros recibidos .. .. Cubierta III

Redactor-jefe: TREVOR I. WILLIAMS
(*Ediciones extranjeras:* G. N. J. BECK)

Imperial Chemical Industries Limited, Millbank, Londres, S.W.1
Toda comunicación a los editores debe dirigirse a North Block, Thames House, Millbank, Londres, S.W.1

Un tecnólogo olvidado: Réaumur

René-Antoine Ferchault de Réaumur nació el 28 de febrero de 1683 y murió hace justamente dos siglos, el 18 de octubre de 1757, después de casi 50 años de activa colaboración en los trabajos de la *Académie des Sciences* de París. En ella ingresó a la edad de 25 años y a ella contribuyó con 75 memorias originales, las cuales trataban en partes casi iguales de las ciencias físicas y de las biológicas. Fue director de la *Académie* doce veces; la primera a la edad de 31 años. Y fue subdirector en nueve ocasiones. La amplitud de sus conocimientos de tal manera impresionaba a quienes le conocieron que alguien le describió como «el Plinio del siglo XVIII». A pesar de todo ello, y aún en su mismo país, hoy se le recuerda sólo por el termómetro que lleva su nombre — pero que no se parece en nada al instrumento por él ideado — y por una estación en el *Métro* de París.

Réaumur comenzó estudiando leyes, pero pronto mostró preferencia por la matemática y la física, y fue en calidad de matemático y discípulo del geómetra Varignon como entró en la *Académie des Sciences*. Después de presentar algunos trabajos sobre matemáticas se comenzó a interesar en la historia natural y en las artes industriales, lo que hoy llamamos «tecnología». Sus sucesivos descubrimientos, producto de una notable serie de observaciones y experimentos en cuestiones naturales quedan fuera de nuestro propósito, aunque debemos mencionar, sin embargo, sus notables *Mémoires pour servir à l'histoire des insectes*, publicadas en seis volúmenes en *quarto* en París, desde 1734 a 1742. Es un trabajo de más de 4000 páginas y 250 láminas, con un total de unas 5000 ilustraciones; con él Réaumur se afirma como uno de los padres de la entomología. La publicación no había terminado aún en la fecha de su muerte; recientemente se ha publicado un séptimo volumen — dos siglos después de su fallecimiento — y queda todavía material suficiente para imprimir un octavo.

En 1711 fue nombrado *pensionnaire mécanicien* de la *Académie*, lo que indica que recibía un estipendio y que se ocupaba de cosas mecánicas: era, como hoy diríamos, un tecnólogo. Ello significaba el reconocimiento de su interés en las artes prácticas, que le llevó a dirigir la proyectada compilación por la *Académie* de una serie de volúmenes sobre las distintas industrias y oficios. Era el famoso *Descriptions des Arts et Métiers*, aparecido en 27 tomos en folio a partir de 1761, es decir después de la muerte de Réaumur.

Su interés por la tecnología fue notable; así lo demuestran los informes que presentó a la *Académie* sobre la fabricación de espejos, el trabajo de la pizarra, la obtención de perlas artificiales, el redorado del cuero, el estirado del alambre de oro, las propiedades del papel, la existencia de oro aluvial en los ríos franceses, y otros innumerables temas. Data de 1722 la que es quizás su aportación más valiosa a la tecnología: su *L'Art de convertir le Fer forgé en Acier*, etc., traducido recientemente al inglés. Bástenos aquí con señalar el carácter experimental de las investigaciones de Réaumur sobre el hierro y el acero: se trata fundamentalmente de investigaciones técnicas destinadas a fomentar la aplicación práctica de los resultados obtenidos, lo que condujo al establecimiento en Francia de la manufactura del acero. Por tan importante contribución al progreso de la industria francesa, el Duque de Orléans, a la sazón Regente de Francia durante la minoría de Luis XV, concedió a Réaumur una pensión anual de 12 000 libras. Réaumur insistió en que el decreto de concesión se modificase de modo que la pensión pasara, a su muerte, a la *Académie*, con objeto de que ésta continuase fomentando los estudios experimentales para el progreso de las artes prácticas.

Unos años antes, en 1715, Réaumur había señalado a la *Académie* la existencia de las abandonadas minas de turquesas en el Languedoc, mostrando que las piedras nativas eran tan buenas como las que se importaban de Persia. Realizó investigaciones que le llevaron a la conclusión de que la turquesa consistía en huesos fosilizados y coloreados por fusión con alguna substancia metálica. Era una conclusión que se acordaba con los conocimientos químicos de aquella época, y en la que no falta un germen de verdad, ya que hoy sabemos que se trata de un fosfato de cobre y aluminio.

Después de sus trabajos sobre el hierro y el acero, Réaumur dirigió su atención en 1725 a la fabricación de otro producto que entonces se importaba de Alemania: la hoja de lata. De nuevo se dedicó a la experimentación; como en el caso del acero, el método de producción era desconocido, pues los fabricantes lo mantenían secreto, o, al menos, todo lo secreto que se puede conservar un proceso de fabricación. Réaumur halló que una de las fases

importantes era la eliminación de la escama de hierro para obtener una superficie limpia para el estañado. Experimentando, descubrió que el vinagre era el reactivo más eficaz y económico. Y así se introdujo otra industria en Francia.

En 1727–29 realizó investigaciones similares sobre la porcelana, comparando la de China y Japón con la que se producía en Francia y Alemania. Notó que la porcelana oriental tenía una textura sólida compacta, mientras que las imitaciones europeas eran porosas. Calentando las tres halló que mientras la china no se alteraba, la francesa y la alemana se vitrificaban, concluyendo que la porcelana europea contenía dos substancias vitrificables, mientras que la oriental se componía de un ingrediente vitrificable y otro que no lo era; el primero, al fundirse, envolvía al segundo y se producía así una substancia semi-transparente. Estos trabajos fueron después ampliados por sus sucesores, entre ellos Macquer (*Endeavour*, **16**, 133, 1957), Director un tiempo de la Real Fábrica de Porcelana de Sèvres.

Además de esos estudios, Réaumur compiló un volumen sobre la manufactura de áncoras y otro sobre la fabricación de alfileres, así como una nueva edición del libro sobre el método para hacer maleable el hierro colado. Descubrió también un procedimiento para mantener frescos durante mucho tiempo los huevos de gallina impidiendo la evaporación a través de los poros de la cáscara mediante una capa de barniz o grasa. Sus clásicos estudios sobre la incubación artificial aparecieron en una obra en dos volúmenes, bien ilustrados, de 1749, que más tarde se editaron abreviados y fueron traducidos.

Todo ello indica suficientemente el gran interés de Réaumur en la aplicación práctica de los descubrimientos científicos y en el mejoramiento de las artes prácticas mediante una mejor comprensión de los procesos sobre los que se basan. Todas sus investigaciones estaban inspiradas por la convicción de que ciencia y aplicación práctica eran dos nociones íntimamente ligadas.

Dicha convicción resalta notablemente en un memorandum atribuido a Réaumur y citado por Maindron, historiador de la *Académie des Sciences*. Escrito entre 1716 y 1727, dicho documento subraya los servicios que la *Académie* podía prestar a Francia si se la dotase de medios que, en comparación con los resultados, parecerían muy poco. El memorandum criticaba la noción de que el progreso científico podía ser producto de los ratos perdidos que a esos estudios dedicasen personas ocupadas principalmente en otros menesteres. Señalaba la utilidad de la astronomía para la navegación, la cartografía y el estudio de las mareas. Indicaba la importancia de la mecánica en toda cuestión relacionada con el uso de máquinas, y el valor práctico de la química, la botánica y la anatomía. La mecánica en particular se consideraba como una de las ciencias más útiles para la nación. Al hablar de los *mécaniciens*, Réaumur explica que a los que él se refiere no son los simples artesanos con ciertos conocimientos de las fuerzas de propulsión, quienes pueden expresar una opinión acerca de nuevas máquinas; son más bien personas conocedoras de todas las artes, conscientes de los defectos de un mecanismo y deseosas de superarlos, decididas a introducir en Francia nuevas industrias ya establecidas con éxito en otros países. Réaumur recomienda la creación de cargos oficiales remunerados para los miembros de la *Académie*, que obtendrían así un ingreso asegurado. También aconseja que se haga una colección de todos los materiales nativos y se cree un gran laboratorio para uso de la *Académie* en el cual cada miembro tenga una tarea especial como parte de sus propios estudios.

Réaumur muestra un espíritu plenamente baconiano en su optimismo acerca de las innumerables cosas que podrían descubrirse si se pusiera en efecto tal organización. Su temor ante los peligros de la inflación es auténticamente moderno, y por eso indica que los fondos de tal organización no deben tomar la forma de sumas de dinero, que puede desvalorarse, sino de donaciones de tierras, como las que poseían las universidades de Oxford y Cambridge. Réaumur consideraba que un solo descubrimiento podía muy bien amortizar el costo todo de tal fundación. El memorandum concluía diciendo que se trataba sólo de un esbozo de las ventajas que podían derivarse de las actividades de la *Académie* para la mayor gloria y riqueza de Francia, objetivos de Colbert cuando estableció dicha institución. Escrito quizás hacia 1720, ese documento revela la clarividencia de un pensador que miraba a la ciencia casi con los mismos ojos que Francis Bacon, pero con mayores conocimientos y más honda penetración; un pensador que fue entre los primeros en comprender que sólo de las más meditadas teorías pueden desarrollarse las aplicaciones prácticas más útiles.

La resonancia magnética nuclear

R. E. RICHARDS

Los primeros espectros de resonancia nuclear en muestras compactas fueron observados en 1945. En el corto tiempo transcurrido, los espectros de resonancia nuclear han sido usados para resolver una enorme diversidad de problemas en física y en química, desde la determinación sumamente precisa de los momentos nucleares hasta la estimación de la humedad en sólidos, y desde el estudio de minúsculas imperfecciones en las estructuras cristalinas hasta la explicación de las estructuras de moléculas orgánicas complicadas.

PRINCIPIOS GENERALES

Se conoce como resonancia nuclear magnética el fenómeno de cesión de energía entre un campo de radiofrecuencia y los núcleos atómicos cuando éstos se hallan sometidos a la vez a un campo magnético constante muy intenso y al alternativo de gran frecuencia. Los espectros por resonancia magnética nuclear se deben a que muchos núcleos atómicos tienen un momento angular de giro o espín. Esta cualidad de los núcleos les fue atribuida por Pauli en 1924 para justificar ciertas peculiaridades de los espectros atómicos, y desde entonces el espín nuclear ha venido a ser un concepto importante para explicar distintos fenómenos como el de la existencia de estados — orto y para — en algunas moléculas como la del hidrógeno. Sin embargo, hasta 1945 no fueron observados espectros de resonancia magnética nuclear, siéndolo casi a la vez por Purcell y colaboradores [1] y por Bloch y colaboradores [2].

La idea del espín del electrón resulta ya familiar y así como caracterizamos al espín del electrón por un número quántico $s = \frac{1}{2}$, también el momento angular del espín de un núcleo se caracteriza por otro número quántico, I. Para los núcleos, $I = n/2$, donde n puede tener un valor entero o cero; para cada núcleo el valor de n ha de hallarse experimentalmente.

Como el núcleo tiene carga positiva, su giro equivale a la circulación de una carga eléctrica, y así como tal circulación origina un momento magnético cuando la corriente pasa por unas espiras de un conductor, así también la circulación de la carga equivalente al espín del núcleo confiere un momento magnético a éste. Según esto, el núcleo puede ser considerado como una partícula giratoria sobre sí misma, con un débil momento magnético orientado paralelamente al eje de giro. Se puede expresar el valor del momento por $g\beta[I(I+1)]^{\frac{1}{2}}$, donde β es el magnetón nuclear o unidad de momento magnético, y g un «factor nuclear g» que debe hallarse experimentalmente.

Cuando se introduce un núcleo en un campo magnético uniforme H_0, está sometido a un par de fuerzas que tiende a orientarlo de modo que lo que sería su polo norte señale hacia el norte del imán productor del campo, lo mismo que una brújula es dirigida por el campo magnético terrestre señalando al Norte y al Sur. Hay la diferencia de que el núcleo no alcanza más o menos pronto la posición de equilibrio en el campo magnético sino que tiene una precesión, o movimiento debido a la interacción del momento angular del núcleo con el par que sobre él actúa originado por el campo magnético, precesión análoga a la de un giroscopio que gira en el campo gravitatorio terrestre (Fig. 1).

La energía potencial del imán nuclear en el campo magnético H_0 depende de sus orientaciones relativas, puesto que el par ejercido por el campo magnético tiende siempre a hacer girar al núcleo hacia su posición más estable, cuando es máxima la componente del momento nuclear en la dirección de H_0. Según la teoría quántica, esta energía estará quantizada de modo que la componente del momento magnético en la dirección de H_0 vale $mg\beta$, donde $m = I, I-1, I-2, \ldots, 0, -1, -2, \ldots, -I$. Así la energía potencial del núcleo en éstos niveles tiene por expresión

$$U(m) = -H_0 mg\beta \qquad \ldots.(1)$$

Cada nivel de energía corresponde a una orientación diferente del imán nuclear con respecto al campo aplicado H_0. El número de niveles permitidos es naturalmente $2I + 1$ y en cada uno la precesión es hacia la dirección de H_0 pero conservando su orientación correcta en el campo. La Fig. 2 representa los niveles energéticos posibles en un campo magnético para núcleos con números quánticos $I = \frac{1}{2}$ e $I = 1$. Suele llamarse «momento magnético μ» del núcleo a la máxima

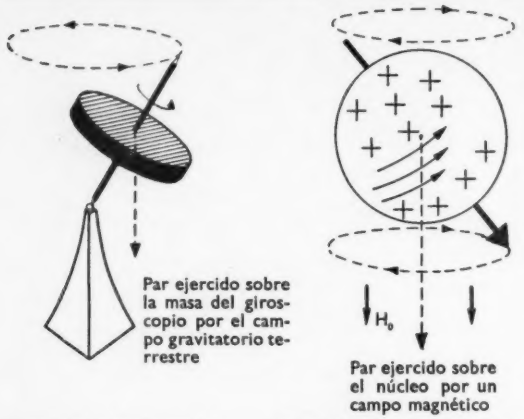


FIGURA 1 – *Precesión en los campos gravitatorio y magnético.*

componente del momento magnético según el campo, cuando $m = I$, que vale $Ig\beta$. De la fórmula (1) se deduce que la diferencia de energía entre dos niveles contiguos m y $m + 1$ viene dada por

$$\Delta U(m \rightarrow m + 1) = U(m) - U(m + 1)$$
$$= H_0 g\beta(m + 1 - m) = H_0 g\beta = \mu H_0/I \ldots (2)$$

Si un conjunto de núcleos se someten a la vez a un campo magnético y a una radiación de frecuencia ν_0 tal que la energía de un quantum de la radiación $h\nu_0$ coincida con la diferencia de energía entre dos niveles contiguos ($H_0 g\beta$), pueden ocurrir entonces transiciones tales como si los núcleos fuesen llevados y traidos entre sus orientaciones permitidas.

Un quantum de energía puede alcanzar con igual probabilidad al núcleo en ambas direcciones de manera que solamente hay una absorción real de energía cuando el número de núcleos en un nivel supera al de los que están en otro. Así sería si los núcleos estuvieran en equilibrio térmico con los que le rodean, de forma que ocuparan sus niveles energéticos siguiendo una distribución de Boltzmann. En dichas circunstancias se observa un espectro de resonancia magnética nuclear, en el que las líneas corresponden a las energías necesarias para desplazar a los núcleos entre sus orientaciones permitidas en el campo magnético. Puesto que los niveles de energías están igualmente espaciados entre sí, solamente se observa una línea, a la frecuencia que corresponde a la diferencia, constante, entre los niveles energéticos, $g\beta H_0 = \mu H_0/I$.

Para estos experimentos se necesita una radiación de radiofrecuencia. Para protones en un campo de 10 000 gauss, hace falta una radiación de unos 42,6 Mc/s. Los espectros de resonancia nuclear se pueden expresar lo mismo como intensidad de absorción referida a cada frecuencia para un cierto campo H_0, fijo, o como campos magnéticos diversos para una frecuencia fija ν_0, porque hay una relación lineal entre el campo magnético H_0 y la frecuencia de resonancia ν_0, y se pasa fácilmente de una escala a otra mediante el factor numérico que relacione ambas magnitudes.

LA MEDIDA DE MOMENTOS NUCLEARES

La relación entre H_0, ν_0 y μ para cierto núcleo permite la medida del momento nuclear; éste método fue usado primeramente por Rabi y colaboradores [3], estudiando la resonancia nuclear en los núcleos de haces atómicos y moleculares. La observación directa de tales espectros en muestras cualesquiera suministra un método preciso para medir ν_0 en un campo dado H_0, habiéndose recogido numerosas medidas de momentos nucleares [4]. La precisión de las medidas está limitada por la exactitud con que se conozca el campo magnético y la frecuencia en el centro de la línea. La exactitud en la medida de la frecuencia está limitada por el ancho de la línea, que es sumamente pequeño en los líquidos, pero en los sólidos las líneas son a menudo anchas y no sirven para las medidas. Otra limitación importante se relaciona con el campo magnético en el núcleo que no coincide con el campo magnético aplicado debido a la influencia de los electrones corticales. En las medidas de momentos nucleares este efecto puede causar errores desde algunas partes por millón hasta una en mil, pero el estudio del efecto en sí en moléculas diferentes conduce a deducciones importantes. Los espectros

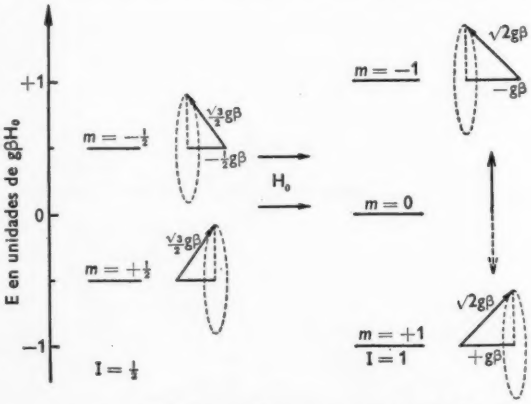


FIGURA 2 – *Niveles energéticos en un campo magnético para núcleos con números quánticos, $I = \frac{1}{2}$ e $I = 1$.*

también se complican a menudo por interacciones entre los núcleos mismos o entre núcleos y electrones de las moléculas; más adelante trataremos de cómo tales interacciones pueden proporcionar informaciones útiles, pero antes describiremos sumariamente el instrumental usado.

INSTRUMENTAL

El instrumental para los experimentos de resonancia magnética nuclear es relativamente sencillo: se necesita un gran imán para proporcionar el campo principal H_0, y la instalación electrónica para producir la radiación de radiofrecuencia y medir su absorción por la muestra. El equipo de radiofrecuencia no necesita ser muy complicado, y en su construcción intervienen sólo principios y técnicas bien conocidos de audio y radiofrecuencia. El imán puede ser uno permanente o un electroimán, ambos tienen sus ventajas particulares para ciertas aplicaciones. El campo magnético generalmente empleado está entre los 3000 y los 12 000 gauss, siendo mejor trabajar con la mayor intensidad que se pueda obtener. Para estudiar líneas anchas es conveniente un imán pequeño con caras polares de unos 13 cm de diámetro y entrehierro de unos 5 cm. Para medir las líneas muy finas de los líquidos, el imán debe dar un campo estable y homogéneo sobre la muestra, con una precisión superior al ancho de la línea. Para las medidas de «gran resolución» en líquidos esto significa que la estabilidad y homogeneidad del campo han de ser del orden de 1 parte en 10^8 y esta difícil condición puede actualmente ser cumplida sólo por imanes bastante grandes y complicados.

LA ESTRUCTURA DE LOS SOLIDOS Y LAS DISTANCIAS INTERNUCLEARES

Los núcleos de hidrógeno ($I = \frac{1}{2}$) rígidamente unidos en un cristal, producen un débil campo magnético local H_{loc} debido a su momento magnético μ. Por ello el campo sobre otro núcleo próximo es $(H_0 + H_{loc})$: el signo depende de la orientación particular que adopte el primer núcleo respecto del campo aplicado. El campo local H_{loc} es proporcional a μ/d^3, donde d es la distancia entre los núcleos, porque el campo magnético producido a la distancia D por un dipolo puntiforme es proporcional a μ/D^3.

Un sólido que contenga pares de núcleos de hidrógeno, tal como una sal hidratada, dará un espectro de resonancia debido a los protones que es un doblete: los dos componentes corresponden a los dos campos efectivos $(H_0 + H_{loc})$ y $(H_0 - H_{loc})$, que obran sobre cada núcleo por la interacción magnética con su vecino.

Se puede demostrar que las configuraciones triangulares de núcleos en un sólido dan curvas de absorción con tres máximos [5], y las distribuciones en tetraedro curvas de absorción con máximos bastante aplanados [6]; por ello puede utilizarse la forma de la curva para identificar la configuración de los núcleos en casos sencillos y además pueden también medirse las distancias internucleares puesto que las anchuras de línea son proporcionales a $1/d^3$. Este método es muy útil para estudiar los átomos de hidrógeno puesto que son tan difíciles de situar con exactitud por otros métodos [7].

Sirve de ejemplo el estudio del trifluoruro de boro hidratado [8] que en estado líquido se sabe por medidas de conductividad y espectro Raman, está ionizado en un 20% según la ecuación

$$BF_3.2H_2O \rightleftharpoons [BF_3OH]^- + H_3O^+$$

En el cristal hidratado la estructura puede ser completamente ionizada o enteramente sin ionizar. En el primer caso, habría una resonancia debida a los protones que originarían un doblete ancho por los pares de protones en las moléculas de agua; en el segundo, la resonancia de los protones sería más ancha y tendría tres máximos, el central más intenso por la componente más estrecha debida al hidrógeno relativamente aislado en el ion $[BF_3OH]^-$. Efectivamente, la sal cristalizada lentamente da un doblete a 90° K que indica que ha pasado por entero a la situación no ionizada.

Tal comportamiento contrasta con el del monohidrato del ácido nítrico que en estado líquido está ionizado en casi la misma cuantía que la sal anterior: $HNO_3.H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^-$. Cuando se cristaliza lo hace completamente ionizado [9], y en la resonancia de los protones hay tres máximos. Con el $BF_3.H_2O$ así como con el $HNO_3.H_2O$ se ha visto que un enfriamiento brusco del líquido produce una masa vítrea con espectro de resonancia indicativo de la presencia simultánea de moléculas ionizadas y no ionizadas. Si se consiguiera hacer crecer grandes monocristales podrían conocerse más datos como la orientación de las moléculas con respecto a los ejes cristalinos.

En cristales que tienen grupos de núcleos más complicados, las líneas de absorción se confunden generalmente para dar una curva difusa. Van Vleck [10] ha demostrado que el segundo momento o ancho cuadrático medio de la curva de absorción depende de la suma de los recíprocos

de las sextas potencias de las distancias internucleares en el cristal. A menudo se puede usar esta relación para situar los átomos de hidrógeno en un cristal cuando las posiciones de los demás átomos se conocen por medio de rayos X, o cuando hay una gran simetría. Por este método se han medido las longitudes de los enlaces de hidrógeno en los iones NH_4^+ [6], PH_4^+ [11], BH_4^- [12] y NH_2^- [13]. Los átomos de hidrógeno han sido situados en los enlaces de hidrógeno del ion HF_2^- y en el fluoruro de hidracina; en el primero [14], el átomo de hidrógeno se halla en el centro de los dos átomos de flúor; la distancia N–H es 1,075 Å mientras que la distancia H–F es 1,542 Å [15].

Cuando se estudia la resonancia de núcleos con $I > \frac{1}{2}$, el ancho de la línea puede ser determinado por otra interacción mucho más intensa que la estudiada antes. Los núcleos con número quántico de espín superiores a un medio, generalmente tienen un momento eléctrico cuadripolar junto a un momento magnético dipolar. Aquél se debe a la distribución no esférica de la carga positiva en el núcleo; la carga puede estar distribuida sobre un elipsoide alargado o aplanado y, según el caso, determina el signo del momento eléctrico cuadripolar.

En un campo eléctrico uniforme, la energía del momento cuadripolar es independiente de su orientación, pero si el campo eléctrico tiene un gradiente — que puede originarse por la distribución asimétrica de otros átomos en la molécula — entonces la energía del núcleo será menor en ciertas orientaciones que en otras. Un núcleo con una distribución de las cargas positivas «en salchicha» se orientará en un campo eléctrico no uniforme, en la zona de menor potencial positivo. La energía del núcleo debido a su orientación angular se expresa por:

$$\text{Momento cuadripolar} \times \text{gradiente del campo} \times [3m^2 - I[I+1)]$$

y ha de sumarse o restarse a los niveles magnéticos de energía según el signo del último término; así algunos resultan aumentados y otros rebajados puesto que $m = I, I-1, \ldots 0, -1, \ldots -I$; en la Fig. 3 se expresa esto referido a un núcleo con $I = 3/2$. Los niveles para los que $m = \pm 3/2$ incrementan su energía por la interacción eléctrica cuadripolar en tanto que aquéllos con $m = \pm\frac{1}{2}$ la disminuyen. Los niveles de energía nuclear caracterizados por diferentes valores de m ya no están equidistantes y en vez de una línea de absorción aparecen varias, tres en este caso. La interacción cuadripolar puede ser calculada a partir de medidas de la separación entre las líneas de resonancia nuclear, por ser el producto del gradiente del campo eléctrico en el núcleo por el momento cuadripolar eléctrico nuclear; si se conoce uno de éstos parámetros, puede calcularse el otro. Por desgracia, los momentos cuadripolares nucleares no se conocen con mucha exactitud, pero en algunos casos la medida de estos efectos en monocristales pueden dar información muy amplia acerca de la estructura cristalina [16, 17].

LOS DESPLAZAMIENTOS MOLECULARES EN LOS SOLIDOS

El aspecto y la anchura de las líneas de absorción en los espectros de resonancia magnética nuclear en los sólidos dependen a menudo de la temperatura: las líneas de absorción se afinan bruscamente cuando se eleva la temperatura. Los campos magnéticos locales debidos a los núcleos próximos se reducen evidentemente al elevarse la temperatura; el proceso constante es, por lo común, el desplazamiento de las moléculas en el sólido, que nulifica más o menos las interacciones. El movimiento molecular consiste de ordinario en una dificultosa reorientación entre un número de posiciones estables. De la forma y del ancho de la línea a gran temperatura puede conocerse la clase de movimiento. Se ha visto [18] que a 93 °K el grupo CH_3 del acetonitrilo sólido tiene un desplazamiento hacia el eje C–C, y que en el sulfato de hidracina el ion $N_2H_6^{++}$ se reorienta hacia el eje N–N a la temperatura ambiente [19]. El desplazamiento que se efectúa durante la autodifusión puede también contribuir al estrechamiento de las líneas de resonancia nuclear.

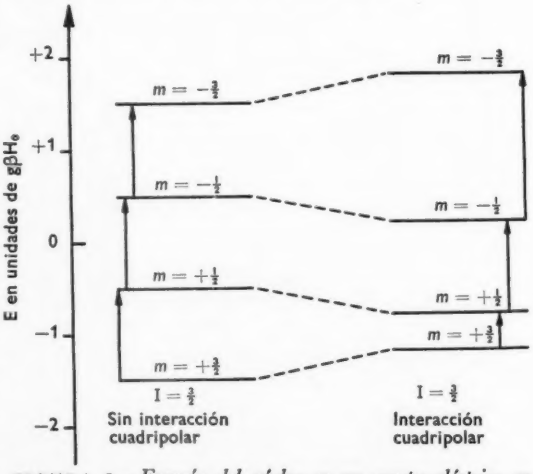


FIGURA 3 – *Energía del núcleo en un campo eléctrico no uniforme con y sin interacción cuadripolar.*

Pueden obtenerse más datos acerca de los desplazamientos moleculares mediante el estudio del llamado «tiempo de relajación del espín en la estructura» (T_1) de los núcleos, o sea el tiempo que necesita un núcleo para intercambiar un quantum de energía con los que le rodean. Un núcleo con número quántico de espín $I = \frac{1}{2}$ que se halle en un nivel permitido en un campo magnético no experimenta otra interacción que pueda variar su orientación en la molécula o el cristal en que está situado, salvo la que procede de su propio momento magnético. Por tanto, su orientación o su nivel energético pueden alterarse únicamente por la influencia de un campo magnético que oscile con una frecuencia próxima a la de resonancia. Se ha demostrado que la constante de emisión espontánea por un núcleo en un nivel de energía elevada es sumamente pequeña, pero se observa experimentalmente que las permanencias de los núcleos en un determinado nivel varían considerablemente, desde 10^{-4} s hasta muchas horas; estas permanencias se expresan en términos de T_1. Si las moléculas de un sólido están en transiciones entre varias posiciones de rotación permitidas, los campos locales producidos por los núcleos de dichas moléculas, que influyen también sobre los núcleos vecinos, fluctuarán en intensidad entre ciertos valores para las frecuencias de las fluctuaciones del campo, siendo máxima para una determinada frecuencia. La componente de esta zona de frecuencias que esté próxima a la frecuencia de resonancia de los núcleos vecinos podrá causar transiciones en ellos, pudiendo haber entonces un intercambio de energía entre los desplazamientos moleculares y los niveles de energía nuclear magnética. Este proceso es tanto más importante cuanto más intensas sean las fluctuaciones del campo local en torno a la frecuencia de resonancia.

La frecuencia de vibración a la que tiene lugar la reorientación de las moléculas en un sólido, aumenta generalmente con la temperatura, de modo que la zona de máxima intensidad de las fluctuaciones del campo local también aumenta su frecuencia según se eleva la temperatura. O sea que la relajación de los núcleos por éste procedimiento es más eficaz cuando la temperatura del cristal es tal que la intensidad máxima de las fluctuaciones del campo local corresponden a la frecuencia de resonancia de los núcleos, y entonces se observa un tiempo de relajación T_1 corto. Si la temperatura desciende por bajo de este punto, las fluctuaciones del campo local se atenúan y su máximo de intensidad se desplaza hacia las frecuencias inferiores, alejándose de la frecuencia de resonancia. La relajación de los núcleos pierde importancia y por tanto aumenta T_1. De igual modo, a temperaturas superiores, el máximo de intensidad en el espectro de las fluctuaciones del campo local debidas al desplazamiento molecular, se corre a frecuencias superiores a la de resonancia, la relajación vuelve a ser menos importante y de nuevo aumenta T_1. Por ello, la curva que relaciona T_1 y la temperatura para estos sólidos tiene un mínimo T_1 para la temperatura en la que el espectro de frecuencias de los desplazamientos moleculares se distribuye con intensidad máxima cerca de la frecuencia de resonancia.

Así, el estudio de la variación de T_1 con la temperatura permite calcular la forma en la que la frecuencia de los movimientos moleculares depende de la temperatura. Si se supone que el desplazamiento molecular está impedido por una barrera de potencial de altura V_0, cabe esperar que el número de moléculas capaces de rebasar este potencial sería proporcional a $\exp(-V_0/RT)$, y así, a partir de la variación de frecuencia de reorientación con la temperatura es posible calcular el valor de la barrera que se opone al movimiento. Andrew y Eades demostraron [20], por el cambio observado en el ancho de las líneas al variar la temperatura, que en el benceno cristalizado las moléculas tienen una reorientación impedida hacia los ejes hexagonales. La frecuencia de reorientación de las moléculas varía en forma logarítmica con la temperatura desde unos 10^4/s a 85° K hasta aproximadamente 10^{11}/s cerca del punto de fusión, lo que corresponde a una barrera de potencial de 3,7 ± 0,2 kcal/mol.

La autodifusión es otro proceso que estrecha la línea de absorción y reduce T_1. Su efecto es notable en el ciclohexano sólido [21] y en los metales alcalinos se le atribuyen los grandes cambios en el ancho de las líneas [22].

EL ANCHO DE LAS LINEAS EN LOS LIQUIDOS

Cuando un sólido se funde o disuelve, el movimiento de las moléculas en el líquido es tan fuerte como para enmascarar completamente todas las interacciones hasta aquí mencionadas que ensanchaban las líneas, obteniéndose líneas de absorción muy estrechas, cuya anchura varía según las circunstancias entre 10^{-4} gauss y muchos gauss.

Un sistema con fases sólida y líquida dará un espectro de resonancia nuclear compuesto por una línea ancha y una estrecha, siendo sumamente fácil medir la intensidad de la componente ancha del espectro, debida al líquido, lo que

permite conocer el número de núcleos de la fase líquida. Por ello es fácil estimar cuantitativamente la cantidad de líquido en una mezcla de sólido y líquido, como al determinar la humedad en muestras.

Como los campos magnéticos locales originados por los núcleos tienen un promedio nulo debido al movimiento molecular al azar en los líquidos, no pueden contribuir al ancho de la línea, que es ahora regida por los procesos de relajación. Si se considera T_1 como medida de la duración de un núcleo en determinado nivel energético, el principio de indeterminación de Heisenberg predice un ensanchamiento en el nivel de energía aproximadamente de acuerdo con la ecuación

$$\Delta E \times T_1 = h\Delta\nu \times T_1 \simeq h/2\pi$$

que no es totalmente exacta, pues hay otros factores que también ensanchan el nivel energético, pero sí indica el exacto orden de magnitud. En la mayoría de los líquidos orgánicos, el valor de T_1 para los protones es de pocos segundos, observándose anchos de línea equivalentes de unos 2×10^{-4} gauss. En los líquidos viscosos, como la glicerina, el espectro de las fluctuaciones del campo magnético local debidas al movimiento browniano de los núcleos en las moléculas tiene su zona de máxima intensidad a frecuencias superiores que en los líquidos más flúidos. Por eso se ve que los líquidos viscosos tienen tiempos de relajación nuclear menores y ensanchadas en consonancia las líneas de resonancia de los protones. El tiempo de relajación nuclear puede ser muy pequeño si el núcleo tiene un momento eléctrico cuadripolar. Si sobre el núcleo de un átomo en una molécula actúa un gradiente de campo eléctrico debido a la distribución de otros átomos a su alrededor, puede producir un intenso acoplamiento eléctrico cuadripolar con el núcleo del átomo central. Mientras la molécula se agita en el líquido, la interacción cuadripolar arrastra al núcleo en pos de la molécula y le reorienta en el campo magnético en otra posición permitida. Este efecto puede acortar muchísimo el tiempo de relajación y ensanchar las líneas de resonancia nuclear. Cuando hay en la molécula un cambio que aumenta la simetría en los alrededores del núcleo, la interacción cuadripolar merma, y T_1 se hace mayor, estrechándose la línea de resonancia. Por ejemplo, la línea de resonancia del cloro en el ion simétrico ClO_4^- en solución acuosa, es mucho mas estrecha que en el ion ClO_3^- [23]. Este fenómeno todavía no ha sido suficientemente estudiado, pero promete ser un método útil para el estudio de las estructuras de líquidos y de soluciones.

LOS DESPLAZAMIENTOS QUIMICOS

La ecuación $h\nu_0 = \mu H_0/I$ da la frecuencia a la que se forman las líneas de resonancia nuclear; H_0 es el campo magnético que actúa realmente sobre el núcleo y que no es exactamente idéntico al campo (H_{apl}) que sobre la muestra produce el imán, como ya se dijo. Dos factores modifican el campo aplicado hasta dar el resultante H_0; ambos son efectos inducidos sobre el cortejo electrónico de las moléculas por el campo magnético actuante, al que son proporcionales

$$H_0 = H_{apl}(1 - a + b)$$

El término a es negativo y procede del diamagnetismo que produce el campo H_{apl} en los electrones moleculares. La inducción de corrientes que circulan en los cortejos electrónicos y producen un momento magnético débil que se opone al campo aplicado es una propiedad general de cualquier materia que se coloca en un campo magnético. Este efecto disminuye el campo magnético en el núcleo y por eso se le atribuye signo negativo a a. El segundo efecto producido por el campo magnético es explicado por la mecánica quántica como un pequeño aflojamiento en los electrones de valencia, que de ordinario están perfectamente acoplados. Cuando los electrones están apareados, sus espines son opuestos y los momentos magnéticos asociados con ellos se compensan mutuamente. El campo magnético aplicado produce una pequeña desviación de este acoplo perfecto de los espines electrónicos, con lo que resulta un momento paramagnético que aumenta el campo eficaz sobre el núcleo, por lo que se atribuye signo positivo a b, conocido a veces como «paramagnetismo no dependiente de la temperatura». Los dos efectos son debidos al campo y proporcionales a él, pero por desgracia no es posible separarlos experimentalmente. Su efecto simultáneo se expresa por

$$H_0 = H_{apl}(1 - a + b) = H_{apl}(1 - c)$$

observándose experimentalmente que la fracción c varia muy ceñidamente con la distribución peculiar de los electrones o con las inmediaciones químicas del núcleo.

Por lo dicho se deduce que en un campo magnético aplicado la línea de resonancia nuclear aparecerá a una frecuencia que varía con c y, por tanto, con las inmediaciones químicas del núcleo. El etanol, por ejemplo, da tres líneas de resonancia

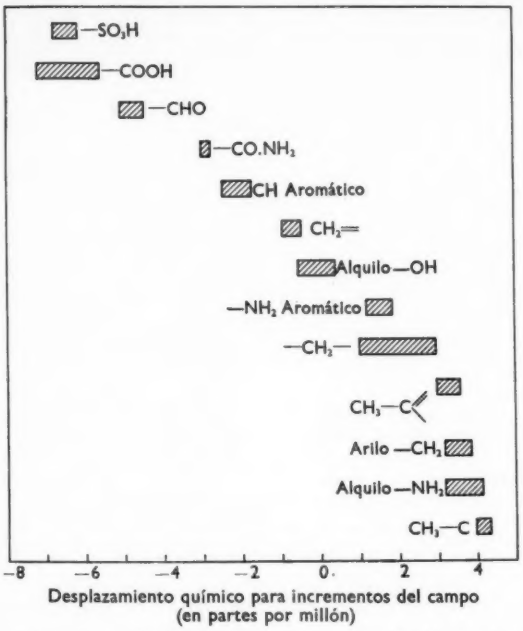
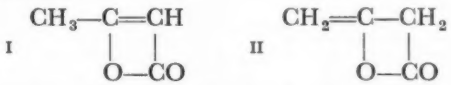


FIGURA 4 – *Desplazamientos químicos en relación a grupos funcionales.*

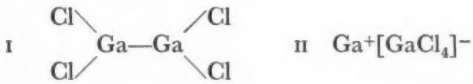
debidas a los protones de los grupos metilo, metileno e hidroxilo, con intensidades 3 : 2 : 1, proporcionales al número de protones de cada grupo. Las posiciones características de las líneas de resonancia se expresan en términos de «desplazamientos químicos», que de ordinario se indican como fracción del campo que se necesite para que la resonancia se desplace de cierta posición normal. Los desplazamientos químicos de las líneas de resonancia de protones pueden ser referidos a los grupos funcionales a que pertenezcan los protones: la Fig. 4 representa algunos ejemplos [24]. En el espectro de resonancia magnética nuclear de una substancia desconocida pueden identificarse ciertas agrupaciones, y a menudo su número relativo puede conocerse a partir de las intensidades relativas de las líneas. Para los protones, los desplazamientos son del orden de sólo algunas partes por millón, pero, para otros núcleos, el efecto puede ser muy superior, como en los compuestos de cobalto, que causan desplazamientos del orden del 1%. La relación entre desplazamientos y los alrededores químicos proporciona un poderoso método para el estudio de la estructura molecular, que es bien aprovechado concretamente en química orgánica.

El estudio del diceteno sirve de ejemplo de las posibilidades de este método. Por diversos procedimientos químicos y físicos se ha estudiado la estructura de esta molécula, llegándose a dos fórmulas que explicarían las observaciones experimentales



La estructura (I) daría dos líneas de resonancia de protones, una del grupo CH_3 de intensidad 3, y otra de intensidad 1 del grupo CH. La estructura (II) dará dos líneas de igual intensidad, ambas debidas a cada uno de los dos grupos CH_2. En efecto, con una gota de diceteno se observan dos líneas de igual intensidad, en posiciones de acuerdo con la estructura (II), que se confirma así sin lugar a dudas [25]. Recientemente, Allinger [26] ha medido el espectro de resonancia nuclear magnética del ácido helvólico y de algunos de sus derivados, y aunque se trata de una molécula complicada, con 32 átomos de carbono, el espectro proporciona datos decisivos para el conocimiento de la estructura. Los desplazamientos químicos pueden ser estudiados en otros muchos núcleos y usados para estudios estructurales y análisis.

Freeman y Richards [27] han estudiado la resonancia del galio en el bicloruro de galio, substancia dimérica y diamagnética que se puede formular



En el líquido se observan dos líneas de resonancia debidas al galio, indicando que contiene dos tipos de átomos de galio, en confirmación con los resultados obtenidos por espectro Raman de acuerdo con la estructura (II) [28].

LA INTERACCION DE MULTIPLETES

Si se observan las tres líneas principales de resonancia debidas a los grupos metilo, metileno e hidroxilo, en alcohol etílico, con un gran poder de resolución, se ve que tienen estructura fina (Fig. 5), que procede de una interacción débil y proporciona información todavía mucho más valiosa. La molécula más simple en la que puede ocurrir esta «interacción de multipletes» es HD. El protón tiene un número quántico de espín $I = \frac{1}{2}$, y el deuterón $I = 1$, o sea que el protón puede tener dos orientaciones permitidas en el campo magnético y el deuterón tres. Al tratar de los desplazamientos químicos, se dijo que un campo magnético puede producir un pequeño desacoplo de los electrones de valencia y producir

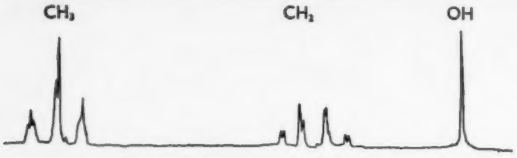


FIGURA 5 – *Espectro de resonancia de los protones del etanol, a 30 Mc/s. Se puede ver la estructura fina que procede de una interacción de segundo orden.*

un débil paramagnetismo en ellos. El campo aplicado H_{apl} induce este paramagnetismo, no dependiente de la temperatura, uniformemente sobre toda la molécula; pero el campo local del protón origina un efecto adicional en los electrones de enlace que modifican muy levemente el campo a que está sometido el deuterón. Este efecto adicional depende de cuál sea la orientación adoptada por el núcleo de hidrógeno entre las dos posibles; el deuterón puede hallarse en dos distintos campos y por ello da un doblete de resonancia. Igualmente, sobre el protón actúa un campo que es modificado por el paramagnetismo adicional inducido por el deuterón en los electrones de enlace. Este campo inducido tiene tres valores, uno para cada orientación que el deuterón puede adoptar, y por eso la línea de resonancia del protón se resuelve en un triplete. La multiplicidad en la línea de resonancia de un núcleo o grupo de ellos, indica por tanto el total de orientaciones que los núcleos adyacentes a él pueden tomar. Por ejemplo, en el etanol, el grupo metilo está junto al metileno, que tiene dos protones, cada uno de los cuales puede tener una de dos orientaciones. Las tres combinaciones distintas que caben para los protones del metileno que el grupo metilo puede «considerar» son por tanto

$$+\tfrac{1}{2}, +\tfrac{1}{2};\quad +\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2};\quad -\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}$$
$$-\tfrac{1}{2}, +\tfrac{1}{2}$$

Hay por esto tres líneas: la central doble en intensidad que las otras dos porque hay dos modos de combinar los espines del protón en el metileno. Este grupo está sometido a campos según las cuatro maneras posibles de agrupar los espines del grupo metilo:

$$+\tfrac{1}{2}, +\tfrac{1}{2}, +\tfrac{1}{2}\quad +\tfrac{1}{2}, +\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}\quad +\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}\quad -\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}$$
$$+\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}, +\tfrac{1}{2}\quad -\tfrac{1}{2}, +\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}$$
$$-\tfrac{1}{2}, +\tfrac{1}{2}, +\tfrac{1}{2}\quad -\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}, +\tfrac{1}{2}$$

Las intensidades están ahora en la relación 1 : 3 : 3 : 1. Así, no solamente pueden identificarse determinados grupos funcionales en una molécula, conociendo las posiciones de las líneas de resonancia magnética nuclear desplazadas químicamente y su proporción relativa a partir de las intensidades relativas de las líneas, sino también es a menudo posible averiguar, según las estructuras de los multipletes, qué grupos se hallan contiguos en la molécula. Se comprende bien el entusiasmo con que tantos químicos orgánicos han recibido este eficacísimo método.

REFERENCIAS

[1] PURCELL, E. M., TORREY, H. C. y POUND, R. V. *Phys. Rev.*, **69**, 37, 1946.

[2] BLOCH, F., HANSEN, W. W. y PACKARD, M. E. *Ibid.*, **69**, 127, 1946.

[3] RABI, I. I., MILLMAN, S., KUSCH, P. y ZACHARIAS, J. R. *Ibid.*, **55**, 526, 1939.

[4] WALCHLI, H. E. U.S. Atomic Energy Commission Report, ORNL 1469, 1953, Suplemento 1955.

[5] ANDREW, E. R. y BERSOHN, R. *J. chem. Phys.*, **18**, 159, 1950.

[6] BERSOHN, R. y GUTOWSKY, H. S. *Ibid.*, **22**, 651, 1954.

[7] RICHARDS, R. E. *Quart. Rev. chem. Soc., Lond.*, **10**, 480, 1956.

[8] FORD, P. T. y RICHARDS, R. E. *J. chem. Soc.*, 3870, 1956.

[9] RICHARDS, R. E. y SMITH, J. A. S. *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 1261, 1951.

[10] VAN VLECK, J. H. *Phys. Rev.*, **74**, 1168, 1948.

[11] PRATT, L. y RICHARDS, R. E. *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 670, 1954.

[12] FORD, P. T. y RICHARDS, R. E. *Disc. Faraday Soc.*, **19**, 230, 1955.

[13] FREEMAN, R. y RICHARDS, R. E. *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 802, 1956.

[14] WAUGH, J. S., HUMPHREY, F. B. y YOST, D. N. *J. phys. Chem.*, **57**, 486, 1953.

[15] DEELEY, C. M. y RICHARDS, R. E. *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 560, 1954.

[16] POUND, R. V. *Phys. Rev.*, **79**, 685, 1950.

[17] PETCH, H. E., CRANNA, N. G. y VOLKOFF, G. M. *Canad. J. Phys.*, **31**, 837, 1953.

[18] GUTOWSKY, H. S. y PAKE, G. E. *J. chem. Phys.*, **18**, 162, 1950.

[19] DEELEY, C. M., LEWIS, P. y RICHARDS, R. E. *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 556, 1954.

[20] ANDREW, E. R. y EADES, R. G. *Proc. roy. Soc., A*, **218**, 537, 1953.

[21] *Idem. Ibid., A*, **216**, 398, 1953.

[22] NORBERG, R. E. y SLICHTER, C. P. *Phys. Rev.*, **83**, 1074, 1951.

[23] WERTZ, J. *J. phys. Chem.*, **61**, 51, 1957.

[24] MEYER, L. H., SAIKA, A. y GUTOWSKY, H. S. *J. Amer. chem. Soc.*, **75**, 4567, 1953.

[25] BADER, A. R., GUTOWSKY, H. S., WILLIAMS, G. A. y YANKWICH, P. E. *Ibid.*, **78**, 2385, 1956.

[26] ALLINGER, N. L. *J. org. Chem.*, **21**, 1180, 1956.

[27] FREEMAN, R. y RICHARDS, R. E. (Publicación futura.)

[28] WOODWARD, L. A., GARTON, G. y ROBERTS, H. L. *J. chem. Soc.*, 3723, 1956.

Los electrolitos en los tejidos vegetales

R. N. ROBERTSON

La absorción de electrolitos por los tejidos vegetales ha sido objeto de numerosas investigaciones, no sólo por su importancia para la nutrición de las plantas si no también porque el mecanismo de esa absorción no halla clara explicación a base de sencillos conceptos químicos. Desde el segundo punto de vista interesa sobre todo la facultad que poseen las células vegetales de acumular sales a contra gradiente de concentración, y su capacidad para discriminar entre diferentes iones.

La célula vegetal se compone esencialmente de una membrana de celulosa inerte muy permeable que envuelve al citoplasma o parte viviente, el cual, a su vez, envuelve la inerte vacuola continente de substancias disueltas y de una muy exigua cantidad de coloides. Se sabe que el citoplasma es una matriz o gel que engloba cuerpecillos microscópicamente visibles. Entre estos, un núcleo, plastos (con clorofila en células verdes), y mitocondrias (Fig. 4). Mediante el microscopio electrónico es posible distinguir cuerpecillos aún menores denominados microsomas, que quizá son meras alteraciones estructurales provocadas en el retículo endoplásmico durante el proceso de fijación [11].

De algún modo, esta estructura celular es capaz de integrar una concentración interna de solutos, absorver iones en contra del gradiente de concentración, y retenerlos dentro de la célula. Por ejemplo, un gramo de tejido de zanahoria absorverá casi la totalidad de la sal contenida en 17 ml de 0,005 M KCl en unas 48 horas. Durante ese intervalo la concentración KCl del tejido llega a ser 17 veces mayor que la concentración externa inicial, y mil veces la concentración externa final. Así pues, el conocimiento de la estructura celular será imprescindible a fin de comprender cómo se gasta energía para absorver sal contra gradiente de concentración y cómo la sal absorvida queda retenida en la célula.

Las primeras investigaciones sobre absorción de no-electrolitos, particularmente las de E. Overton [20], revelaron que substancias más solubles en grasa que en agua eran absorvidas también más fácilmente que otras de análogo peso molecular pero relativamente menos liposolubles. Esto llevó a suponer que la célula viva estaba rodeada de una membrana fácilmente atravesable por solutos lipófilos o hidrófobos, hipótesis desarrollada con gran detalle por R. Collander [5], J. F. Danielli [7] y otros. A la vista del comportamiento de diversas células se llegó a suponer que la membrana estaba constituida por moléculas lipoides orientadas, las cuales, aunque dispuestas probablemente sólo en uno o dos estratos, ofrecerían ya resistencia al paso de moléculas e iones hidrófilos. La célula vegetal no parecía contravenir la regla general de que la penetración de no-electrolitos era controlada por una membrana de tal índole. Y, aunque las observaciones no indicaban cuál parte de la célula era atravesada por las substancias disueltas, se supuso, sin fundamento, que la superficie de citoplasma contigua a la pared de celulosa hacía las veces de membrana. Sin embargo, una membrana con igual estructura, y por tanto muy resistente al paso de substancias hidrófilas, puede existir en la cara interna, entre citoplasma y vacuola. Durante los últimos diez o quince años, numerosos fitofisiólogos han admitido las dos membranas resistentes, una en la cara externa y otra en la cara vacuolar del citoplasma. Ciertos investigadores, *v.g.* W. H. Arisz y G. E. Briggs, nunca creyeron en la existencia de una membrana de gran resistencia fuera del citoplasma, y recientemente se han acumulado pruebas en favor de la ausencia de tal membrana.

Desde hace algunos años los fitofisiólogos de Cambridge conciben la superficie del citoplasma como provista de espacios rellenos de agua continuos con los mismos espacios de la pared celular y con los sistemas de espacios intercelulares. En 1948 G. E. Briggs y R. N. Robertson [2] señalaron que la difusión de sales y grandes moléculas a través del tejido de zanahoria ocurría exclusivamente por fuera de las vacuolas, pero no necesariamente por fuera del citoplasma. Lo cierto es que la índole misma de la diferencia de potencial cuando difunde sal de un extremo a otro del corte de zanahoria, sugería una difusión a través de tejido provisto de gran cantidad de aniones no móviles, según era de esperar en el citoplasma o pared, indistintamente. La porción de célula o tejido donde puede penetrar fácilmente el soluto

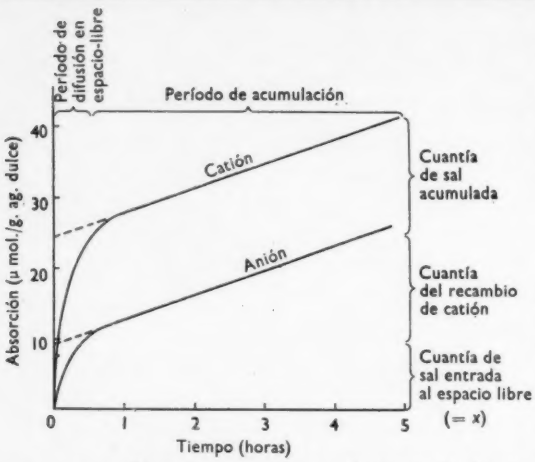


FIGURA 1 – *Diagrama que muestra variación de difusión de espacio libre, recambio de cationes y acumulación, en función del tiempo.*

de una disolución externa, se vino a designar en Cambridge como «espacio libre».

El concepto de «espacio libre» admite que citoplasma y pared celular permitan la libre difusión entre las fases acuosas del citoplasma y la solución externa (Fig. 1). De acuerdo con esto se halla el conocido hecho de que ciertos productos intermediarios del metabolismo suministrados exteriormente, penetran pronto hasta el lugar de reacción donde les corresponde operar. Por ejemplo, los tejidos vegetales responden fácilmente a la aplicación exterior de ácidos del ciclo Krebs, indicando que éstos se mueven con rapidez por el citoplasma. Dado que el mencionado espacio no puede medirse a menos de definir antes sus propiedades con relación al procedimiento de medida, hubo de introducirse el concepto de «espacio libre aparente» [1, 3, 4, 9, 13–15].

El espacio libre aparente puede medirse de varios modos, pero aquí es suficiente su definición. Si X es la cantidad estimada de soluto (no-electrolito o ion) tomado por el espacio libre de célula o tejido, a partir de una disolución de concentración C, entonces el espacio libre aparente es X/C. Con otras palabras: el espacio libre aparente es aquel volumen según el cual el espacio libre del tejido parece diluir la solución aplicada.

Cuando se usan electrolitos para medir el espacio libre aparente, el espacio libre se comporta como si contuviera aniones no-móviles compensados por cationes móviles principalmente metálicos. De acuerdo con el equilibrio Donnan, los aniones no-móviles debieran excluir a los aniones móviles, y por lo mismo, la entrada de aniones de la solución externa resultaría restringida. Además, puesto que los cationes de la solución externa pueden cambiarse por los del espacio libre, la toma de cationes excederá con frecuencia en mucho a la de aniones. Si estuvieramos ante un sistema Donnan simple, las concentraciones de los dos iones vendrían dadas por las siguientes ecuaciones:

$$[Cl^-]_i = \tfrac{1}{2}\sqrt{(a^2 + 4C_a{}^2)} - \tfrac{1}{2}a$$
$$[K^+]_i = \tfrac{1}{2}\sqrt{(a^2 + 4C_a{}^2)} + \tfrac{1}{2}a$$

donde $[Cl^-]_i$ y $[K^+]_i$ son, respectivamente, las concentraciones internas de aniones y cationes móviles, C_a es la concentración externa de sal (supuesta constante), y a es la concentración de aniones no-móviles. Entonces, la relación entre concentraciones externa e interna sería la mostrada por la Fig. 2. En la célula vegetal, el espacio libre contiene cierta cantidad de diferentes iones no-móviles y móviles, aunque los cationes móviles, recambiables con los de la sal suministrada exteriormente, se hallan siempre en exceso respecto a los aniones móviles. Esa diferencia en la toma de aniones y cationes por el espacio libre, da el tipo usual de absorción que muestra la Fig. 1. Por ello, cuando el espacio libre se calcula a base de la toma de cationes, obtiénense valores elevados en comparación con aquellos otros basados en la entrada de aniones.

La superficie de la célula vegetal es un gel que recambia cationes, comparable a una resina que

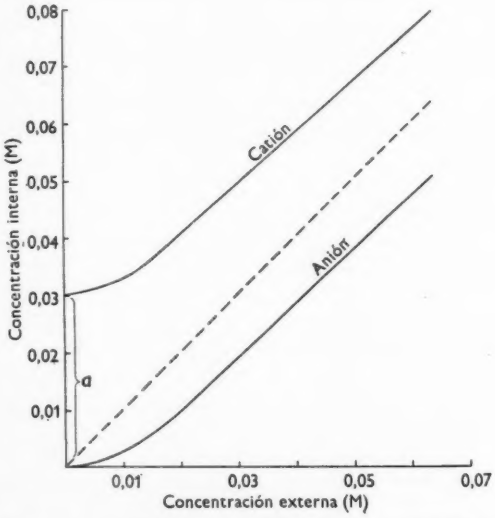


FIGURA 2 – *Gráfica del equilibrio de concentración de cationes y aniones móviles en una fase que contiene aniones no-móviles* (a), *referida a la concentración de sal en la solución externa.*

recambia cationes, los cuales atraviesan indistintamente la pared celular y el citoplasma, hecho cuya verificación lleva a varias consecuencias que merecen ser debatidas. Las propiedades del sistema dependen de la concentración de los aniones no-móviles (*a*), pero es difícil estimar esta concentración. Los primeros intentos de estimación, basados en cambios de la diferencia de potencial a través de células y tejidos en relación con cambios de la concentración de sal, resultaron demasiado bajos, aproximadamente en un orden de magnitud, por haberse despreciado los iones divalentes en el citoplasma y la membrana celular. Un segundo método consiste en calcular el cociente entre las concentraciones interna y externa de un determinado ion, y, como los iones divalentes son más eficaces que los monovalentes en el recambio con iones preexistentes, los cocientes deben basarse en resultados con cationes divalentes. Cálculos [3] deducidos de datos de W. Stiles y A. D. Skelding [24], indican que las concentraciones de *a* pueden ser de hasta 0,4–0,6M.

El concepto de espacio libre en membrana y protoplasma entraña otros aspectos que no pueden ser tratados aquí. La idea fundamental es un citoplasma tipo gel dotado de cierta rigidez estructural debida a las micelas de proteínas citoplásmicas. Los aniones no-móviles forman parte de ese armazón estructural, rico en cationes móviles y pobre en aniones móviles. Mientras este sistema se va reajustando a la adición de una sal, comienza el proceso de acumulación.

La «acumulación», nombre dado al resultado del «transporte activo» contra gradiente de concentración, nada tiene que ver con el reajuste físico entre citoplasma y disolución externa recién mencionado. Aunque el proceso se inicia pronto al reajustarse físicamente célula, citoplasma y disolución externa, la acumulación continúa durante horas a razón casi constante, incluso a pesar de que la concentración interna sigue aumentando en comparación con la externa. En disoluciones diluidas, la velocidad de acumulación crece con el aumento de la concentración externa, pero llega a ser independiente de ésta en disoluciones más concentradas (Fig. 3). La velocidad aumenta con la temperatura, y el coeficiente térmico parece indicar que ello depende de un proceso químico. Como este proceso tiene que ver con el gasto energético de la célula, cualquier mecanismo propuesto debe referirse a la respiración, mediante la cual la célula obtiene su energía. Ensayos verificados para relacionar el proceso con la respiración han conducido a una mejor comprensión del fenómeno estudiado, aunque no lograron — hasta el día — una explicación irrefutable.

Hace años se sabe que la respiración de ciertos tejidos, después de lavados algún tiempo en agua, puede incrementarse con adición de sal. En tejido de zanahoria, por ejemplo, la toma de oxígeno sube de 70 a 100% al añadir 0,01 M de KCl. Esta respiración acentuada fue primero denominada «respiración aniónica» por H. Lundegårdh y H. Burström [19], aunque parece más apropiado el término «respiración salina». Las mismas condiciones que hacen variar la razón de esta respiración salina son las que varían proporcionalmente la razón de acumulación. Inhibidores como el cianuro, que frenan la respiración salina sin inhibir simultáneamente la respiración basal en agua, inhiben totalmente la acumulación. La respiración salina es inhibida por el monóxido de carbono en la oscuridad, pero no a la luz, hecho que indica ser aquélla catalizada por la oxidasa del citocromo. La energía necesaria para el proceso, parece pues depender de aquella parte del sistema respiratorio que es normalmente controlada por el citocromo.

Aunque la energía es imprescindible para que prosiga la acumulación contra el gradiente de concentración, no parece necesario igual mecanismo para mantener la concentración una vez reconstituida ésta. Así, cuando la oxidasa del citocromo es inhibida por el monóxido de carbono o el cianuro, la sal acumulada no se difunde al exterior. Esto significa que la sal ha sido transportada a una región de la célula de donde no cabe escape rápido. Es posible en plantas como *Nitella*,

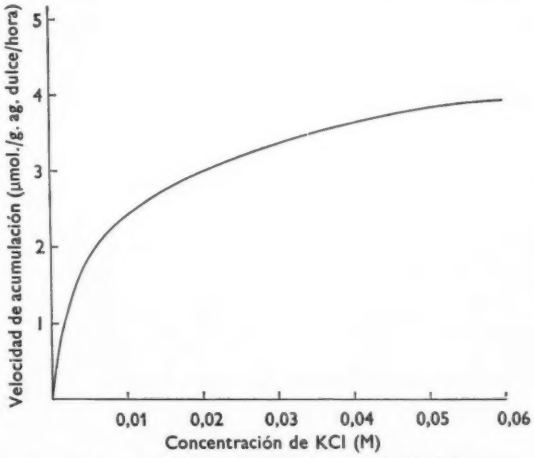


FIGURA 3 – *Gráfica de la relación entre velocidad de acumulación en tejido cortado de zanahoria y concentración en la solución externa* [23].

provistas de células excepcionalmente grandes, extraer el jugo vacuolar con el mínimo de contaminación protoplasmática. Los análisis de este jugo, muestran que la secuela de la acumulación es un aumento en la concentración salina dentro de la vacuola: esto parece indicar que se necesita energía para transportar sal a través del citoplasma y de la membrana muy resistente que envuelve la vacuola. En tejidos vegetales corrientes, las células son demasiado pequeñas y no es posible un análisis fácil de la vacuola con independencia del citoplasma, pero midiendo la impedancia de dichas células y el incremento de la presión osmótica que sigue a la acumulación, se han obtenido pruebas indirectas de que se acumula también sal en las vacuolas.

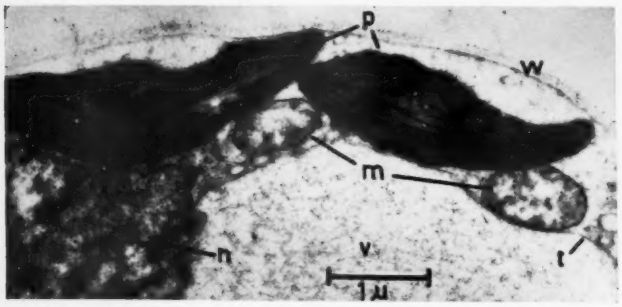
Hace algunos años, Lundegårdh [17], impresionado por el hecho de que el mecanismo de acumulación dependía de una respiración tipo citocromo y de que los cationes pueden recambiarse fácilmente en células vegetales, sugirió que el mecanismo pudiera consistir en un sistema transportador de aniones en dependencia directa del citocromo. En forma muy simple, su hipótesis era que el sistema citocromo — portador de electrones desde el substrato del sistema respiratorio hasta el oxígeno molecular en la superficie de la célula — pudiera funcionar a modo de transportador de aniones hacia el centro de la célula, esto es, que la unidad negativa de carga en forma de anión fuera transportada en dirección contraria a la unidad negativa de carga en forma de electrón. De ser así el mecanismo, la máxima acumulación tendría lugar al ser transportado un anión al interior de la célula por cada electrón transportado al oxígeno molecular. Lundegårdh creyó que los hidrogeniones liberados simultáneamente del substrato con el electrón que pasaba al sistema citocromo, serían recambiados por los cationes en la disolución externa. En 1948, R. N. Robertson y M. J. Wilkins [22] probaron que la velocidad de acumulación de sales se aproximaba y no excedía a la velocidad calculada, según la cual los electrones corren a través del sistema citocromo.

Después que Lundegårdh hubo formulado su original hipótesis hemos llegado a comprender mucho mejor la localización intracelular de los fermentos que pudieran intervenir en semejante proceso. En un principio, Lundegårdh creyó que probablemente existía una membrana de moléculas lipoides orientadas en el exterior del citoplasma y que el mecanismo de acumulación se localizaba en dicha membrana. Más tarde, sin embargo, acepta [18] que el concepto probado de espacio libre aparente, implica la continuidad acuosa entre citoplasma y medio externo. Además, hoy sabemos que el sistema citocromo de la célula vegetal, como de la animal, está asociado a las mitocondrias, unos cuerpecillos de aproximadamente 1 μ de diámetro, que existen en el citoplasma. Por tanto, si el mecanismo de acumulación se halla íntimamente asociado con el sistema citocromo, ya sea conforme al mecanismo sugerido por Lundegårdh o de otro modo, tal actividad debiera existir también en las mitocondrias, cuyas reacciones y propiedades físicas es posible estudiar una vez extraídas de la célula.

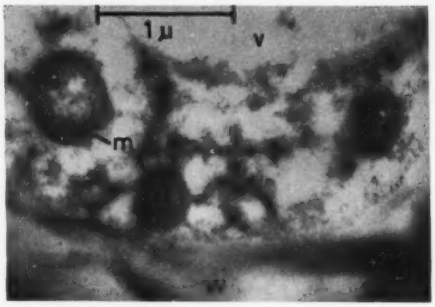
Por hallarse las mitocondrias próximas al límite de resolución del microscopio corriente, la observación de su estructura interna sólo ha sido posible desde que la técnica de los cortes se puso al servicio de la microscopía electrónica. Un estudio sobre la estructura de las mitocondrias vegetales [10] ha demostrado que mitocondrias fijadas en tejido intacto de remolacha y seguidamente seccionadas, muestran una doble membrana externa de un espesor aproximado de 170 Å (Fig. 5). Interiormente se aprecia escasa estructura; ciertas proyecciones de la membrana interna recuerdan las crestas de las mitocondrias animales descritas por G. E. Palade [21] y otros.

Cuando las mitocondrias son extraídas del tejido y después convenientemente fijadas, incluidas y cortadas para el microscopio electrónico, parte de las estructuras se desvanecen, quizá por hinchazón durante la extracción, pero la membrana persiste. R. N. Robertson, M. J. Wilkins, A. B. Hope, y L. Nestel [23] y S. I. Honda y R. N. Robertson [12] han analizado las mitocondrias extraídas, comprobando que constituyen un sistema Donnan en el cual los iones móviles de sodio, potasio y (si las mitocondrias son extraídas en presencia de un agente de quelación) calcio, compensan algunos aniones no-móviles en la partícula. Si el anión móvil de la disolución externa es cloro, su concentración en las mitocondrias es mayor de lo esperado para un sistema Donnan, y a menudo mayor que en la solución externa; esto apunta en el sentido de que las mitocondrias pueden acumular.

Las variaciones experimentadas en función del tiempo por la concentración interna después de operado un cambio en la concentración externa, sirven para determinar la constante de difusión de la sal en la membrana, aplicando la ley de Fick. A partir de tiempos medios de reajuste, se ha calculado que la constante de difusión del KCl en la membrana mitocondrial es de 1×10^{-13} cm^2/sec. Esto significa que la membrana externa de una



MICROFOTOGRAFIA 1



MICROFOTOGRAFIA 2

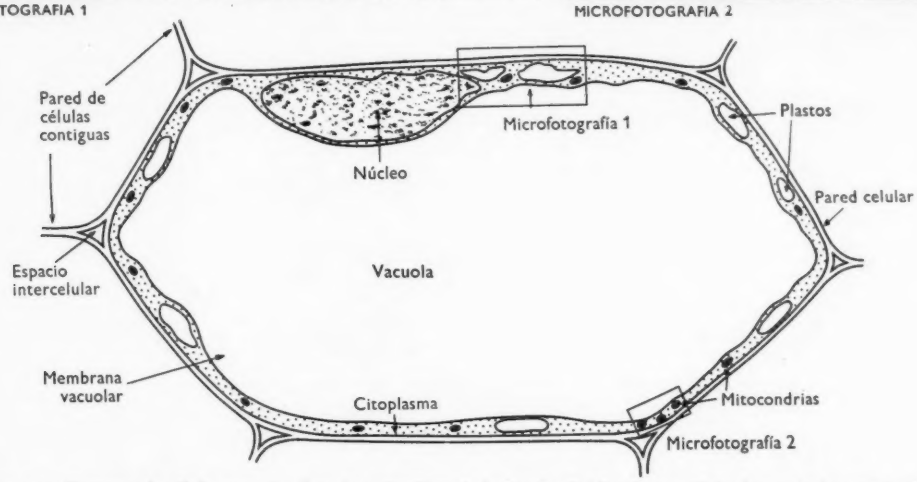


FIGURA 4 – *Esquema de célula vegetal. Las dos microfotografías electrónicas representan:* 1. *Parte del núcleo, plastos, mitocondrias y membrana, sobre la vacuola (microfot. inédita de una célula de hoja de trigo joven, por A. J. Hodge, F. V. Mercer y J. D. McLean);* 2. *Mitocondrias y pared celular (microfot. inédita de una célula de remolacha, por J. F. Farrant, C. Potter, R. N. Robertson y M. J. Wilkins). n = núcleo, v = vacuola, m = mitocondrias, w = pared, p = plasto, t = membrana.*

mitocondria extraída es unas 10^8 veces más resistente a la difusión de KCl que su mismo espesor de agua. No es posible todavía afirmar rotundamente que la mayor resistencia a la difusión está localizada en la membrana externa de la mitocondria, pero esto constituye una suposición plausible. Si la resistencia estuviera distribuída homogéneamente por todo el cuerpo de la partícula, la difusibilidad media sería de 2×10^{-11} cm²/sec. Por tanto, la mitocondria posee necesariamente la propiedad de ser muy resistente, pudiendo actuar a modo de barrera que impide la fuga de cualquier sal que se haya acumulado en su interior.

Se dijo antes que la mitocondria parece ser capaz de mantener el cloro en una concentración superior a la previsible en la relación Donnan respecto a la disolución externa. Robertson y sus colaboradores demostraron que la concentración de cloro en la mitocondria era proporcional a la toma de oxígeno. Además calcularon la velocidad de acumulación de iones necesaria para mantener la concentración de cloro interiormente, presumiendo su fuga a razón de lo previsto conforme a la conocida constante de difusión. Pusieron de manifiesto que la velocidad de acumulación resultaría del orden de magnitud que justamente corresponde según la hipótesis de la relación con el transporte de hidrógeno y electrones. En conexión con esto puede ser significativo que muchos creen al sistema citocromo localizado en la membrana superficial de la mitocondria. Quizá es aquí donde ocurre la primera fase de acumulación a partir del espacio libre.

Así pues, el problema de la acumulación por las células, parece haberse convertido en el problema de la acumulación por las mitocondrias, pero aunque futuras investigaciones prueben que la acumulación mitocondrial sea un fenómeno general, ello no significará necesariamente que la acumulación ocurra de ese modo en la célula.

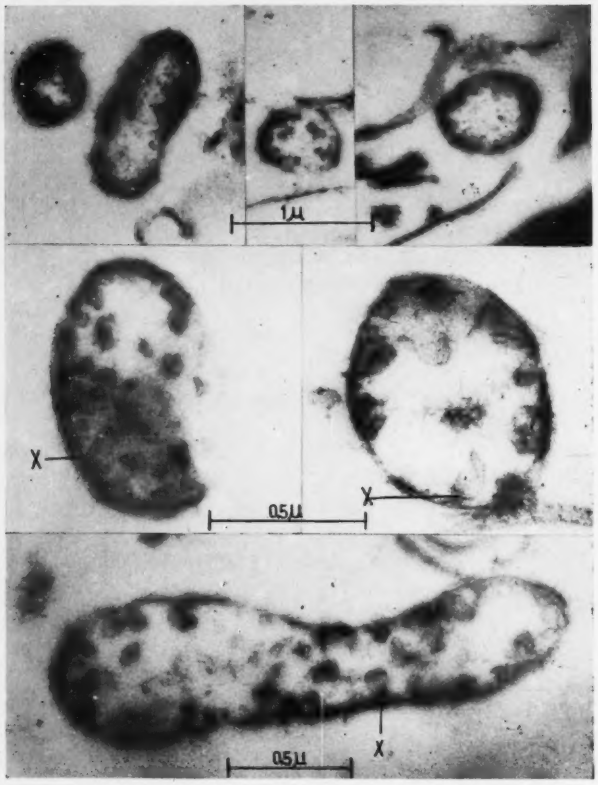


FIGURA 5 – *Morfología de mitocondrias según microfotografías electrónicas de secciones de tejido de remolacha* [10]. *Las X marcan sitios donde se ven dobles membranas internas similares a las crestas de Palade.*

Entre las incógnitas principales figura, por ejemplo, la de cómo es transferida a las vacuolas la sal acumulada por las mitocondrias. Se sabe muy poco sobre la relación entre las mitocondrias y la cara interna del citoplasma que limita la vacuola, aunque se ha observado el flujo cíclico de aquéllas en la célula y que muchas entran a menudo en contacto con la superficie limitante de la vacuola. Es posible que las mitocondrias recojan iones en una parte de la célula, y, a causa de cambios en su actividad metabólica, los cedan en otra.

Desde el punto de vista de la fisiología comparada, la secreción de HCl en la mucosa gástrica de los animales tiene enorme interés en relación con la acumulación de iones por las plantas. Cuando pasan al lumen estomacal los hidrogeniones, una cantidad equivalente de iones hidroxilo producen iones bicarbónicos que pasan a la sangre. Parece evidente que los hidrogeniones son los de la respiración, y que el primer paso consiste en separar hidrogeniones y electrones en el sistema citocromo [6, 8]. Esa separación, que ocurre en un momento de óxido-reducción cuando el electrón atraviesa un sistema de resonancia en una membrana impermeable a cationes, pudiera ser el primer paso de ciertos tipos de secreción. Tal hipótesis no concuerda, sin embargo, con toda clase de secreciones; el transporte activo de sodio por la piel de rana, por ejemplo, rebasa taxativamente el cociente calculado a partir de la toma de oxígeno [16, 25]. Quizás a la postre sea posible descubrir algunos mecanismos de transporte activo de iones.

REFERENCIAS

[1] BRIGGS, G. E. *New Phytol.* (En prensa.)
[2] BRIGGS, G. E. y ROBERTSON, R. N. *Ibid.*, **47**, 265, 1948.
[3] *Idem. Annu. Rev. Pl. Physiol.*, **8**. (En prensa.)
[4] BUTLER, G. W. *Physiol. Plant.*, **6**, 617, 1953.
[5] COLLANDER, R. *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 985, 1937.
[6] CONWAY, E. J. *The Biochemistry of Gastric Acid Secretion.* C. C. Thomas, Springfield. 1953.
[7] DANIELLI, J. F. *Cold Spr. Harb. Symp. quant. Biol.*, **6**, 190, 1938.
[8] DAVIES, R. E., *Biol. Rev.*, **26**, 87, 1951.
[9] EPSTEIN, E. *Plant Physiol.*, **30**, 529, 1955.
[10] FARRANT, J. F., POTTER, C., ROBERTSON, R. N., y WILKINS, M. J. *Austral. J. Bot.*, **4**, 117, 1956.
[11] HODGE, A. J., BRANSTER, M., MARTIN, E. M. MORTON, R. K., MCLEAN, J. D. y MERCER, F. V. *J. Biophys. Biochem., Cytol. Suppl.*, **2**, 221, 1956.
[12] HONDA, S. I. y ROBERTSON, R. N. *Austral. J. biol. Sci.*, **9**, 305, 1956.
[13] HOPE, A. B. *Ibid.*, **6**, 396, 1953.
[14] HOPE, A. B. y STEVENS, P. C. *Austral. J. Sci. Res., B*, **5**, 335, 1952.
[15] HYLMÖ, B. *Physiol. Plant.*, **6**, 333, 1953.
[16] LEAF, A. y RENSHAM, A. *Nature, Lond.*, **178**, 156, 1956.
[17] LUNDEGÅRDH, H. *Ark. Bot., A*, **32**, 1, 1945.
[18] *Idem. Annu. Rev. Pl. Physiol.*, **6**, 1, 1955.
[19] LUNDEGÅRDH, H. y BURSTRÖM, H. *Biochem. Z.*, **261**, 235, 1953.
[20] OVERTON, E. *Vjschr. naturf. Ges., Zürich*, **40**, 159, 1895.
[21] PALADE, G. E. *J. Histochem. Cytochem.*, **1**, 254, 1953.
[22] ROBERTSON, R. N. y WILKINS, M. J. *Austral. J. Sci. Res., B*, **1**, 17, 1948.
[23] ROBERTSON, R. N., WILKINS, M. J., HOPE, A. B. y NESTEL, L. *Austral. J. biol. Sci.*, **8**, 164, 1955.
[24] STILES, W. y SKELDING, A. D. *Ann. Bot., Lond., N.S.*, **4**, 673, 1940.
[25] ZERAHN, K. *Acta. physiol. scand.*, **36**, 300, 1956.

El tratamiento artístico de las superficies metálicas

CYRIL STANLEY SMITH

El revelado de la estructura metálica mediante el tratamiento al ácido de las superficies y por otros métodos es un desarrollo relativamente reciente de la ciencia metalográfica. En este artículo se indica, sin embargo, que tales procedimientos vienen siendo usados de antiguo por los maestros armeros de todas partes del mundo. En este arte, los orientales superaron en mucho a los forjadores del occidente; los productos de Damasco han recibido toda la fama que merecen, pero en ninguna parte alcanzó esta técnica tan brillantes resultados como en el lejano Japón.

La moderna ciencia de la metalografía nació el 28 de julio de 1863, día en que Henry Clifton Sorby escribió en su Diario, aunque erróneamente, «Descubro la figura *Widmanstättischm* en el hierro [Lowmoor]». Alcanzó madurez cuarenta años más tarde, cuando Roozeboom aplicó la regla de las fases de Willard Gibbs a las numerosas observaciones empíricas que se habían ido acumulando en dicho intervalo. Sin embargo, durante el largo período de gestación que precedió a dicho nacimiento, además de las especulaciones teóricas sobre la estructura metálica en general, los científicos y los técnicos habían hecho uso de los fenómenos de fractura y las configuraciones superficiales para inferir datos sobre la estructura interna.

La Fig. 1 muestra una de las microfotografías de Sorby presentada a la *British Association* en 1864, aunque inédita hasta 1887 [1]. Sus primeras ilustraciones publicadas fueron impresas directamente en las páginas de un diario de Sheffield con bloques hondamente grabados, probablemente en 1865[1] (Fig. 2). Esta técnica, como su nombre «impresión natural», las había tomado del impresor vienés Alois Auer, quien en 1853 había publicado unas muestras de numerosos tipos de reproducciones tipográficas de una serie de artículos que iban desde las alas de un murciélago y encajes hasta piedras con dibujos superficiales, y meteoritos. Diez años antes, en el libro de P. M. Partsch sobre los meteoritos [2] había aparecido una ilustración de la superficie de uno de ellos (Fig. 3) en la que se ve perfectamente la estructura llamada de Widmanstätten, que fue el primero en descubrirla en 1807.

[1] Los recortes mismos del diario se conservan en un volumen de notas de Sorby en la biblioteca de la Universidad de Sheffield. No están fechados, pero el *Diario* de Sorby indica que estaba trabajando en este proceso en 1865.

Estas estructuras superficiales habían sido usadas anteriormente con otros fines científicos. En un trabajo que decía haber escrito en 1761, pero que no fue publicado hasta 1775, Grignon señala que la heterogeneidad intrínseca del hierro puede revelarse por medio de ácidos [5]. J. J. Perret había descubierto, independientemente, el mismo fenómeno en 1771 [6], y, siguiendo sus instrucciones, la «prueba del ácido» se utilizó comúnmente para distinguir el hierro del acero. En 1798, B. F. J. Hermann (*Vid. infra*) publicó ilustraciones de las superficies metálicas así grabadas. En 1817, J. F. Daniell había escrito «Sobre la estructura mecánica del hierro desarrollada por soluciones . . .», indicando claramente la importancia de este tema y el valor de los macrodiseños [4]. D. Kirkaldy había publicado en 1862 dibujos de una serie de superficies (Fig. 4) de hierro forjado, relacionando la estructura de las fibras y sus propiedades mecánicas [3].

Pero aparte de estos trabajos científicos relativamente recientes, existía ya una larga historia del grabado artístico con fines puramente decorativos.

PROCEDIMIENTOS DE SOLDADURA

Los ejemplos mejor conocidos de superficies ornamentadas por la propia estructura metálica son las espadas islámicas de Damasco, también llamadas de «aguas». Aunque nuestro estudio ha de referirse principalmente a los trabajos orientales, comienza con una técnica europea muy interesante: la de las hojas merovingias. Se han encontrado numerosos ejemplares en los túmulos vikingos, pero también son comunes entre los solados romanos al final del siglo II y en muy dispersos yacimientos arqueológicos por toda Europa

hasta el siglo x, fecha en que desaparecen repentinamente. Es muy posible que todos ellos se deriven de una fuente común a orillas del Rin. Su manufactura e historia ha sido estudiada en detalle por A. France-Lanord [7]. Lo que nos interesa en estas espadas son los diseños que cubren el centro de la hoja. Casiodoro (*c.* 575 d. J.C.), secretario de Teodorico el Ostrogodo, escribía así a un rey vándalo que le había enviado algunas espadas muy bellas: «Llevan en el centro hermosas incrustaciones que parecen obra de hábiles gusanos; en ellas juegan luces y sombras de tal manera que se dijera que el metal es un puro tejido de colores».

La Fig. 7 muestra la punta de una de esas espadas, encontrada en un yacimiento del siglo VI en Lorena y recientemente pulida y tratada al ácido. Los dibujos resultan de la soldadura de finas tiras de dos metales diferentes (uno sin carbono y otro con un 0,15% de carbono) antes y después de haberse retorcido juntas para formar con ellas el núcleo de la hoja. El filo es una capa delgada del mismo metal carbónico, emparedado entre dos capas de hierro que cubren casi toda la hoja. La necesaria labor de forja sirvió sin duda para producir un metal de mejor calidad de lo que hubiera resultado por otros procedimientos menos complicados; esto nos hace suponer que las marcas de forja venían a ser una especie de «marca de fábrica» que indicaba una espada de superior calidad. Para que los entrelazados pudieran verse en la superficie era necesario revelarlos con algún método metalográfico simple, tal como el ataque químico con un ácido vegetal (jugo de fruta o cerveza agriada), o con un corrosivo mineral (vitriolo).[1]

Las espadas de este tipo se seguían fabricando en el Tibet en el siglo XIX. El centro de la hoja consistía de varias varillas paralelas de metal blando y duro alternativamente, soldadas entre sí y dobladas luego en forma de horquilla. En algunas espadas, la textura se revelaba por medio de un hondo estriado que seguía la dirección de las varillas blandas, produciéndose así una superficie claramente entallada; en otras, las diferencias de textura consistían en distintos grados de aspereza, que resultaban de una abrasión transversal (Fig. 8).

[1] J. W. Anstee notificó a la reunión de la *British Association* en Sheffield (1956) que había copiado una hoja de este tipo usando hierro forjado solamente. El entrelazado podía verse en una hoja pulida aunque no se hubiese aplicado un tratamiento ácido, quizás debido a las diferencias locales de contenido de escoria.

LAS ARMADURAS

Como hemos dicho, en Europa la fabricación de esas espadas cesó en el siglo x, viniendo a sustituirlas otras con un mayor contenido de carbono y textura invisible. Sin embargo, estas texturas reaparecen hacia fines del XV, fecha en que comienzan a ser usadas ornamentalmente en las armaduras y, como extensión de este proceso, para la preparación de planchas para la impresión al «intaglio» [8]. La Fig. 6 muestra un detalle de una armadura fabricada para el Duque de Brunswick hacia 1540. El dibujo se obtiene mediante la aplicación por el artista de una substancia que detiene la acción del ácido sobre la superficie metálica: aquí la estructura del metal no interviene en absoluto. Es bastante sorprendente que los maestros armeros no utilizasen las texturas como motivos ornamentales: el estudio de numerosas armaduras y armas europeas sólo ha revelado un ejemplo en el que es visible la textura metálica. Se trata de una espada, fabricada en Munich hacia 1540 (Fig. 5), en la que se ven marcas debidas al forjado de un metal no homogéneo. Esas marcas no eran, probablemente, intencionadas; pero añaden un efecto pictórico a la superficie que representa el cielo.

También es notable que la estructura de grano grueso del latón colado, que se revela muy fácilmente con una corrosión suave no se haya usado como ornamentación. Los «arabescos» que forma el hierro galvanizado sí se han utilizado en parte como motivos decorativos, y ya en el siglo XIX un frances, Alard, construyó estuches para prismáticos, cajas de rapé, etc. con hojas de estaño tratadas al ácido y laqueadas, que él denominó *moiré métallique*. El metal recibía un tratamiento térmico para aumentar el tamaño del grano, que a veces se ordenaba en diseños especiales.

LAS ESPADAS DE DAMASCO

A diferencia de Europa, los artífices orientales se complacen en utilizar la estructura metálica como motivo ornamental. Encontramos dos tipos distintos: en el primero los dibujos se obtienen mediante la forja en un solo cuerpo de metales de distinta composición; en el segundo, que es el más interesante, se hace uso de efectos de cristalización.

Las famosas espadas damascenas son de este último tipo [9]. Las mejores son persas, hechas con acero indio. Se usaban ya antes del período islámico, puesto que el poeta real Imru'ul-Qais (*m. c.* 540 d. J.C) nos habla de una hoja con marcas como los senderos de las hormigas. Un contemporáneo más joven, Aus ibn Hajar, dice

de una espada que «tiene aguas ondulantes y resplandecientes: es como un lago acariciado por un suave viento». «El forjador le ha dado un grano como si miles de hormigas negras se hubieran paseado por hoja cuando estaba todavía blanda».[2] Durante los siglos siguientes, las espadas damasquinadas acompañaron en su expansión a la fe islámica, y esta metáfora de «las huellas de hormigas» se convierte en un lugar común poético.

Estas hojas, con su alto contenido carbónico (1,5 a 2%), presentaron un difícil problema a los técnicos metalúrgicos europeos que quisieron copiarlas. En efecto, sólo en 1823 lo consiguió el francés Bréant, y en 1840 Paul Annosov estableció una fábrica en Rusia para utilizar el método de Bréant. Aunque el conocimiento teórico de Annosov era inferior al de Bréant, le debemos una frase clásica sobre la importancia que tiene la estructura visible para controlar las operaciones de producción: «Los europeos carecen de la experiencia de los orientales para reconocer las modificaciones que sufre el acero durante la forja. Esa inferioridad resulta de la ausencia de signos visibles de tales modificaciones. Pero cuando tengan que trabajar el acero damasceno comprenderán muy pronto la desventaja que entraña tal inexperiencia y aprenderán que la desaparición del *moiré* durante el forjado representa una alteración del metal debida a la poca habilidad del forjador.» Es interesante notar que hacia esa fecha los artífices indios habían abandonado el arte de trabajar metales de alto contenido carbónico, aunque habían aprendido a manejar temperaturas más altas, con las que fundían aceros de contenido carbónico más bajo, que son mucho más fáciles de forjar.

Las Figs. 9–11 muestran dibujos típicos de espadas damasquinadas. La estructura se hace aparecer en la superficie pulimentada usando una solución de un mineral llamado *zag* (probablemente un sulfato férrico natural), aunque un escritor italiano del siglo XV habla del uso de jugos de fruta para resaltar los dibujos de una hoja vieja. Las zonas de luz y sombra se componen, respectivamente, de hierro colado eutéctico y de acero eutectoide; el primero parece más blanco debido a su elevada concentración de cementita. El dibujo resulta directamente de la estructura de la masa de acero con la que se ha formado la hoja, siendo parte esencial del trabajo del forjador trabajar a una temperatura bastante baja para impedir la re-disolución del carbono, y de tal forma que la estructura del lingote no resulte irreconocible. La simple compresión magnifica la estructura, y si la espada se lamina, sin aumentar la anchura, la estructura se alargará hasta producir fibras invisibles, perdiendo la superficie todo valor ornamental. Se seguía pues un método intermedio; las microestructuras de las secciones transversales indican que la espada terminada tenía sólo de un tercio a un décimo del espesor de la colada. Apenas hay muestras de soldadura.

Aunque muchas de las hojas más hermosas tienen una superficie que evidentemente se deriva de una sección a través de una estructura dendrítica ligeramente distorsionada (Fig. 9), otras (*v.g.*, Fig. 10) muestran la red de carburo en una distribución y conectividad que no puede derivarse de la estructura normal de una colada. Sin embargo, es indudable que la estructura de la masa de acero con la que se forja la hoja es la que determina fundamentalmente la textura de la misma. Los lingotes, por lo menos en la India (donde el acero se llamaba *wootz*),[1] se hacían calentando intensamente en un crisol una mezcla de hierro forjado (en forma de esponja, gránulos y plaquetas) y madera, la cual servía como carbonizante. Nos parece lo más probable que a veces este proceso no se desarrollase hasta la fundición total, sino únicamente hasta la fase de una mezcla de granos de hierro gamma sin fundir, rodeados de hierro colado en fusión. En efecto, a veces las plaquetas de hierro forjado parecen haber sido solo carburizadas y «soldadas» con hierro colado, forjándose después; el grano resulta del corte de la superficie terminada de manera que queden expuestas las laminillas subyacentes.

Algunas de las hojas más valiosas tienen marcas perpendiculares llamadas «Cuarenta escalones» o «Escala de Mahoma» (Fig. 11). Tschernoff ha sugerido que resultan de la segregación dendrítica radial en el lingote de acero colado usado para forjar la hoja, pero una inspección cuidadosa del dibujo no confirma tal hipótesis. Parece casi cierto que esas marcas resultaban de haber cortado surcos transversales en la superficie antes de pasar a la última fase de la forja, para cambiar el ángulo de intersección de las laminillas expuestas y, por lo tanto, su dirección y espaciado. Las marcas transversales que aparecen en la *kris* (*Vid. infra*) tienen el mismo origen.

TEXTURAS ORIENTALES DE FORJA

Además del damasquinado de cristalización de

[2] Agradecemos al Prof. G. E. von Grünebaum estas citas.

[1] *Wootz* se hacía en la India, especialmente en Hiderabad, Madrás y Misore, desde el principio de la Era cristiana.

las hojas de alto contenido carbónico, también eran muy comunes en la India y en Asia Menor otras texturas más simples producidas mediante la simple forja, especialmente para la fabricación de cañones de escopeta. Se ha dicho en Europa muchas veces, aunque erróneamente, que las verdaderas espadas damascenas se hacían así, estableciéndose en Francia, Italia y Rusia fábricas para la manufactura de hojas de forja compuestas. Un metalurgista alemán, B. F. J. Hermann, que estudió este problema en San Petersburgo, leyó un trabajo [10] ante la Academia Rusa de Ciencias en 1798 en el cual presentó lo que parecen ser las ilustraciones primeramente publicadas de una superficie metálica grabada (Fig. 12).

Los ejemplares más antiguos y mejores de este trabajo son orientales. El más notable es el *kris* (daga ondulada) malayo, arma que parece haberse originado en el siglo XIII en Java, en la que no más tarde del siglo XV aparecen los diseños ornamentales. El fuerte contraste en el dibujo se obtiene usando aceros de muy distinta resistencia a la corrosión (entre los que, según se dice, hay hierro meteórico y, más tarde, hasta níquel y acero inoxidable europeo), forjando a temperaturas bajas para disminuir la difusión y empleando agentes de revelado tales como los jugos ácidos de frutas con arsénico. La Fig. 14 muestra cinco tipos distintos de dibujos; todos ellos suponen la estratificación del metal de una manera predeterminada y el posterior contorneado de la pieza por forja o recorte, de manera que las capas queden seccionadas adecuadamente en la superficie final.

Los productos más atrayentes y útiles de la técnica de forja de metales mezclados son los cañones de escopeta. La Fig. 15 presenta el cañón de una espingarda de chispa del siglo XVII (India) que muestra en profundo relieve la mezcla contorsionada de aceros de diferente composición. La Fig. 13 es una carabina turca del siglo XVIII, más ornamentada, y con un tratamiento superficial suficiente sólo para revelar la estructura metálica. Los fabricantes de esos cañones llamados damascenos se establecieron en Europa en el siglo XVIII y, como las espadas, tuvieron importante influencia sobre la metalurgia europea.

Peter Wäsström describió en 1773 el establecimiento de una fábrica en Suecia y señaló los efectos de distintas clases de ácidos sobre el acero. La memoria de Wäsström despertó el interés del gran metalurgista Sven Rinman, quien el año siguiente presentó una larga memoria [11] sobre el tratamiento ácido del hierro y el acero, mostrando que el hierro colado y el acero siempre dejaban un sedimento negro semejante a la plombagina, lo cual no se producía si el hierro había sido tratado previamente para eliminar el flogisto. En esto se anticipa en todo, excepto en la elegancia experimental, a la observación famosa de Bergmann sobre la función del carbono en el tratamiento del hierro y el acero. El trabajo de Rinman, aunque virtualmente desconocido es uno de los clásicos de la metalurgia.

Así, la copia de un cañón oriental en una fábrica sueca llevó al estudio metalúrgico que inspiró la investigación de un químico; ésta, a su vez, fue la base de la formulación en Francia de una clara explicación de la función del carbono en el acero, que fue factor importante en la revolución química. Esta sucesión es un buen ejemplo de los factores internacionales e interdisciplinarios que actúan en el desarrollo de la ciencia.

LAS ESPADAS JAPONESAS

Los artífices japoneses llegaron a comprender la estructura y naturaleza de los metales mejor que los de ninguna otra nación, y durante siglos supieron hacer visible la estructura de metales ferrosos y no ferrosos tanto con fines tecnológicos como estéticos. Desgraciadamente, en este caso, no se puede hablar de una interacción con la ciencia europea.

La espada japonesa es el ejemplo supremo del arte de la metalurgia. Se compone de numerosas capas de acero (a menudo 2^{20}) trabajadas mediante un proceso de doblado – soldadura – forjado que utiliza un flujo o material anti-oxidante para eliminar la ganga del metal crudo y controlar el contenido carbónico [12]. La hoja recibía un templado final durante el cual se cubría parcialmente con una substancia termo-aisladora, lo cual permitía templar rápidamente el filo mientras que el cuerpo se enfriaba más despacio y así no adquiría una estructura martensítica. Ajustando la distribución de las capas de acero de distinta endurcibilidad y variando el perfil de la substancia aisladora se podían conseguir estructuras superficiales de gran diversidad, muchas de ellas muy bellas.

Ya en el siglo XV con toda certeza, y probablemente en el XII y aún antes, la superficie de esas hojas se pulía por medio de una complicada operación que revelaba la estructura casi en detalle metalográfico. Se ha dicho que este pulido se hacía mecánicamente, con una piedra caliza de grano muy fino, pero los resultados parecen sugerir el uso de algún agente químico. No se

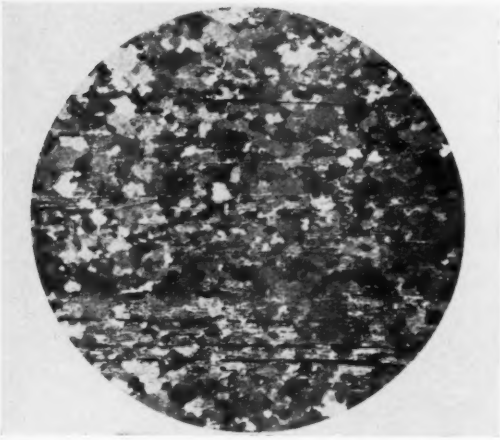


FIGURA 1 – *Fotomicrografía de la estructura de una superficie de hierro forjado. Sección longitudinal (Sorby,* 1887. (× 9)

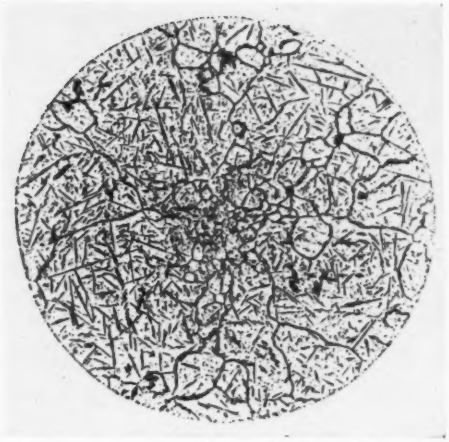


FIGURA 2 – *Impresión natural directa de la superficie tratada al ácido de una barra de acero (Sorby,* c. 1865). (× 3/2 *en la reproducción*)

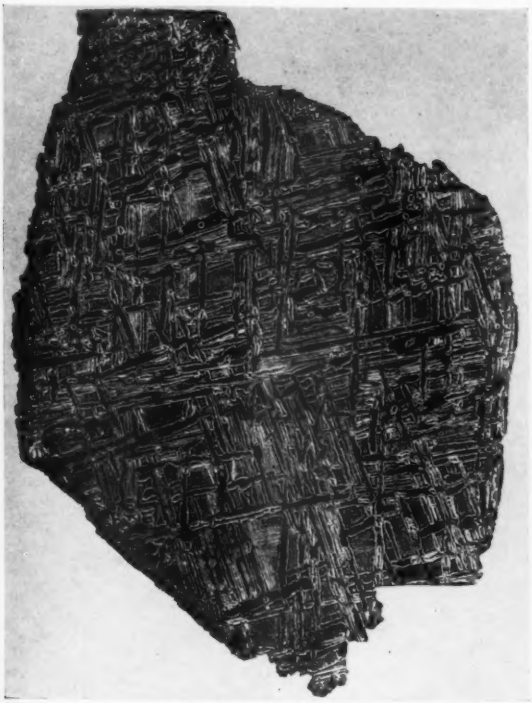


FIGURA 3 – *Impresión tipográfica de la superficie de un meteorito tratada al ácido (Partsch,* 1843).

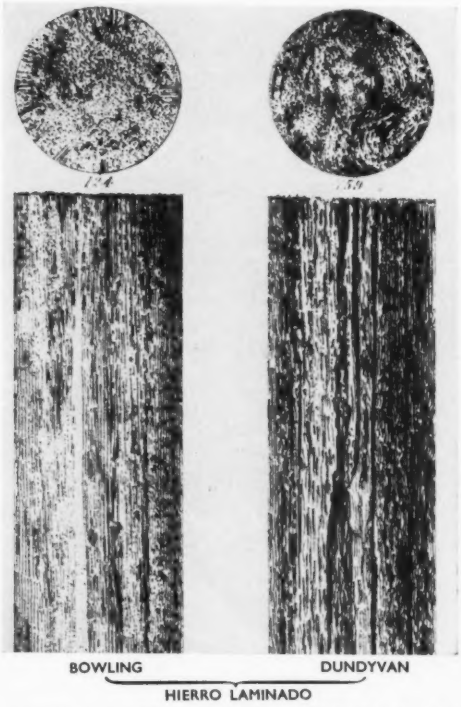


FIGURA 4 – *Textura de la superficie del hierro de forja revelada mediante el tratamiento al ácido (Kirkaldy,* 1862).

FIGURA 5 – *Espada de caza, trabajada al ácido por Ambrosius Gemlich (Munich,* 1540). (*Tamaño natural*)

FIGURA 6 – *Detalle del peto de la armadura del Duque de Brunswick*, c. 1540 (*Tamaño natural*)

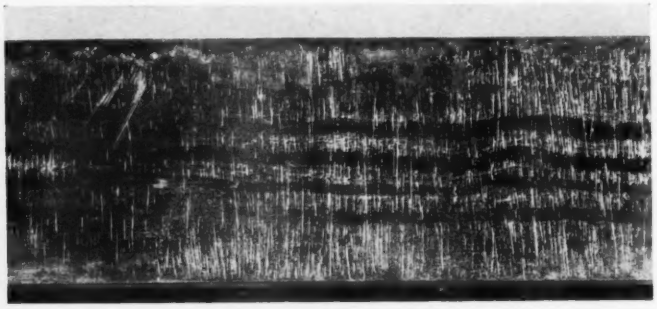


FIGURA 8 – *Espada procedente de Derge, Tibet, del siglo XIX o anterior.* (Chicago Natural History Museum). (*Tamaño natural*)

FIGURA 9 – *Espada recta persa, Ispahán, siglo XVIII. El damasquinado muestra la estructura dendrítica distorsionada.* (*Tamaño natural*)

FIGURA 7 (*izquierda*) – *Punta de una espada merovingia de «aguas»* (*Lorena, c. siglo VI*). *Repulida y tratada al ácido modernamente.* (× 1,14)

FIGURA 10 – *Espada persa, fines del siglo XVII.* (*Tamaño natural*)

FIGURA 11 – *Espada persa de forma india, con las marcas llamadas «Escala de Mahoma».* (British Museum. *Foto por cortesía de Mr. Herbert Maryon.*)

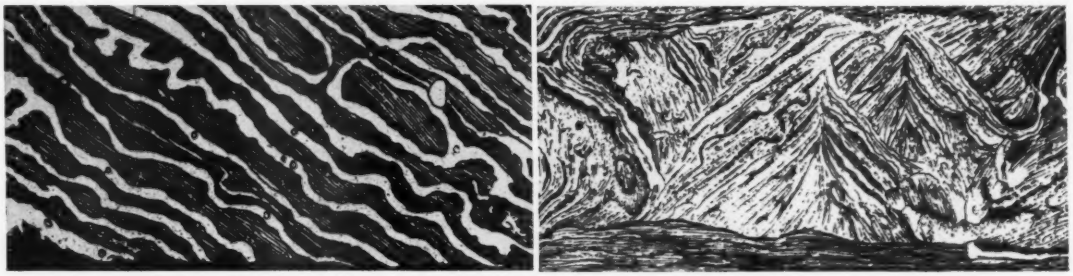


FIGURA 12 – *Damasquinado artificial producido por forjadura* (*Hermann*, 1798). *Estas parecen ser las primeras ilustraciones publicadas de una superficie metálica tratada al ácido.*

FIGURA 13 – *Cañón de una carabina turca, siglo XVIII.* (Victoria and Albert Museum.) (× 1,1)

Las figuras 5, 6, 9, 10 y 15 se publican con autorización de los Curadores de la Colección Wallace.

FIGURA 14 – *Hojas de cinco* kris *malayos.* (British Museum. *Foto Herbert Maryon.*)

FIGURA 15 – *Cañon de una espingarda de chispa* (*India*, c. 1650). (*Tamaño natural*)

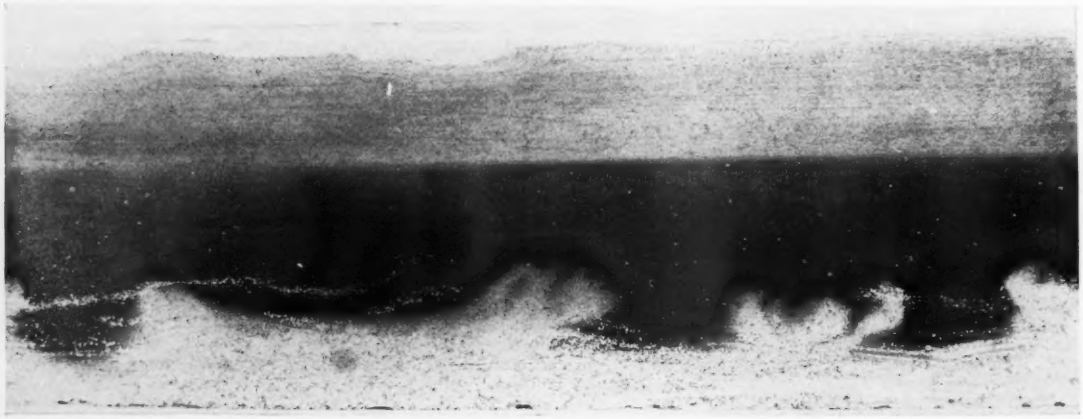


FIGURA 16 – *Espada japonesa anónima del siglo XVIII. Repulida y ligeramente tratada al ácido.* (*Reproducida por cortesía de la* Associazione Italiana di Metallurgia.) (× 2,5)

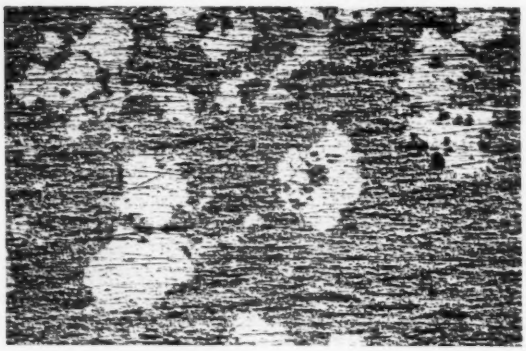


FIGURA 17 – *Puntos* niye *en una espada de Masamune* (1264–1343), *con un bruñido japonés normal.* (*Colección de A. D. E. Craig.*) (× 85)

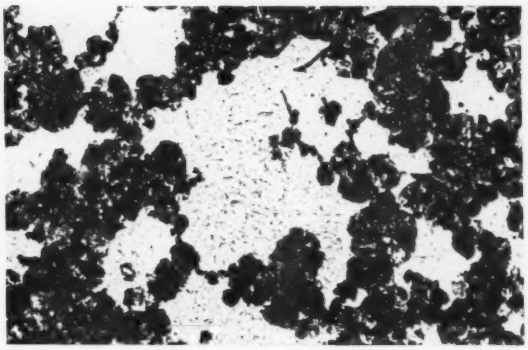


FIGURA 18 – *Puntos* niye *en una espada de Nobuyuki* (*siglo XIX*) *repulida y bruñida metalográficamente.* (× 100)

FIGURA 19 – Mokumé *en hierro. Recazo firmado por Miochin Munetane* (c. 1840).

FIGURA 20 – *Recazo repujado* (*hierro con* mokumé) *firmado por Tsugihide*, c. 1800. (Victoria and Albert Museum.)

FIGURA 21 – Mokumé *sobre metal blando. Recazo de espada.* (Victoria and Albert Museum. Copyright *de la corona británica.*)

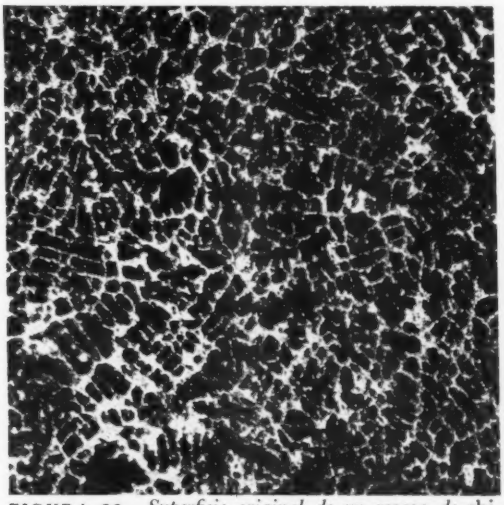


FIGURA 22 – *Superficie original de un recazo de* shibuichi *firmado por Masayuki* (*m.* 1769). (× 85)

parece en nada a los bruñidos europeos, ya que el material más duro es mucho más mate que el blando, excepto en la zona intermedia, en la que se mezclan ambos componentes. El grano visible, bien claro en la porción no endurecida de la hoja, resulta de las variaciones de las inclusiones de escoria y del contenido de carbono en las distintas capas del metal expuestas a la superficie. La Fig. 16 muestra detalles de una de tales espadas después de un ligero pulido y tratamiento al ácido.

Nosotros hemos estudiado esas hojas en un reciente trabajo [13]. Una de sus características interesantes son unos puntos, llamados *niye*, visibles a simple vista, en la parte que se ha enfriado con la suficiente lentitud para que la mayor parte del material resulte perlítico. La Fig. 17 muestra uno de esos puntos en una espada pulida en el Japón; la Fig. 18 es de una espada similar preparada metalográficamente. Los puntos son martensíticos y resultan de granos de austenita anormalmente grandes repartidos por el metal.

Las espadas japonesas muestran también la gran habilidad de sus artífices en los recazos (*tsuba*) y gavilanes (*fuchi-kashira*). Los *tsubas* de los siglos XIV a XVII son comúnmente de hierro y en ellos los forjadores se esforzaban por revelar los «huesos mismos del metal». En su superficie aparecen las marcas del yunque o de la escamación y corrosión, acentuados algunas veces con exquisitas incrustaciones de oro y plata. Una de las técnicas más interesantes es la llamada *mokumé* (grano de madera) que se halla relacionada con la de los cañones damascenos de soldadura que hemos descrito más arriba, aunque los diseños japoneses son más sencillos y elegantes. La Fig. 19 muestra un ejemplar de mitad del siglo XIX. La Fig. 20 es un recazo fabricado forjando juntas láminas planas para obtener la textura de la superficie de los pétalos de crisantemo.

En el siglo XVIII y posteriormente se usan mucho los metales no ferrosos para las fornituras de las espadas, decoradas a cincel y punzón o con incrustaciones. Se utilizaban distintas aleaciones de cobre y plata debido a las hermosas pátinas coloreadas que con ellas se conseguían después de un bruñido al ácido; esas aleaciones se combinaban a veces para obtener el efecto llamado *mokumé*. La Fig. 21 muestra un recazo en *mokumé*; las franjas oscuras son láminas seccionadas de la aleación llamada *shibuichi* (cobre con una tercera parte de plata) que produce un notable lustre verdegris inigualado por otro material. Cuando se bruñe al ácido debidamente, las redes eutécticas del material con tan alta proporción de plata sobresalen en ligero relieve, produciendo el efecto óptico característico de la aleación y protegiendo al mismo tiempo la pátina de la superficie del cobre. La aleación llamada *shakado* (cobre con 4% de oro) muestra también a menudo una ligera microestructura. La Fig. 22 es una microfotografía de la superficie de un recazo de *shibuichi* firmado por un maestro armero, Masayuki, fallecido en 1769. Se trata de la superficie original obtenida hace casi dos siglos y que, sin embargo, no es apenas inferior a la que pudiera prepararse hoy con nuestros modernos métodos metalográficos. Si los microscopistas europeos del siglo XVII hubiesen podido trabajar con tales superficies, la ciencia metalográfica hubiera surgido entonces. Pero Power, Hooke y Leeuwenhoek no podían distinguir detalles significativos en superficies distorsionadas por los arañazos y las fracturas producidos durante el bruñido y pulimiento. Por otra parte, desgraciadamente, la más fina sensibilidad de los forjadores orientales hacia la naturaleza y estructura de los metales tenía raíces puramente estéticas y no iba acompañada de una curiosidad científica. Como hemos dicho, Sorby es el primero en quien se aúnan un enfoque científico y una maestría de artífice.

Deseamos señalar nuestro agradecimiento por las subvenciones recibidas para este estudio de la *Guggenheim Foundation* y la *U.S. National Science Foundation*. También nos han sido muy útiles las sugerencias recibidas de Mr. A. France-Lanord, Mr. Herbert Maryon, Mr. B. W. Robinson y Mr. D. Tudor-Williams.

REFERENCIAS

[1] SORBY, H. C. *J. Iron St. Inst.*, **1**, 155, 1887.
[2] PARTSCH, P. M. *Die Meteoriten*. Viena. 1843.
[3] KIRKALDY, D. *Experiments on Wrought Iron & Steel*. Glasgow. 1862.
[4] DANIELL, J. F. *J. Sci. Arts*, **2**, 278–93, 1817.
[5] GRIGNON. *Mémoires de physique*. París. 1775.
[6] PERRET, J. J. *L'art du coutelier*, Vol. 1. París. 1771.
[7] FRANCE-LANORD, A. *Rev. Métall.*, **49**, 411, 1952. *Vid. enim* fuentes citadas y:
LEISTÖL, A. *Viking*, **15**, 71, 1951.
[8] MANN, J. G. *Proc. Brit. Acad.*, **27**, 1940.
[9] BELAIEW, N. T. *J. Iron St. Inst.*, **97**, 417, 1918.
Idem. Métaux et Civil., **1**, 10, 1950.
ZSCHOKKE, B. *Rev. Métall.*, **21**, 636, 1924.
BRÉANT. *Bull. Soc. Enc. Industr. nat., Paris*, **22**, 222, 1823.
[10] HERMANN, B. F. J. *Nova Acta Acad. Sci. Imp. Petrop.*, **12**, 352–63, 1798. (*Pub.* 1801.)
[11] RINMAN, S. *K. svenska VetenskAkad. Handl.*, 3, 1774.
[12] INAMI HAKUSUI. *Nippon-Tō, The Japanese Sword*. Tokio. 1948.
[13] SMITH, C. S. *Doc. Contrib. Storia Met.* (*Milán*), No. 2, 41, 1957.

Azafranes y plantas similares

E. F. WARBURG

La clasificación y evolución de algunas especies del género *Crocus* plantea varios problemas de interés para los botánicos, pero dicho género de vegetales es de los que posee un atractivo mucho más general. Los *Crocus* se cultivan extensamente en jardinería — son preferidos por su brillante coloración y por su floración precoz — y se ha obtenido considerable surtido de variedades. Se cree posible el desenvolvimiento ulterior de nuevas formas cultivadas.

El género *Crocus* comprende unas 80 especies cuyo centro biogeográfico se halla en la región del Mediterráneo oriental. Viven algunas especies en España y Noroeste de Africa, pero, el número de especies propias de áreas equivalentes, aumenta hacia el Este, encontrándose la máxima cantidad en los Balcanes y Asia Menor. La especie más oriental, *C. alatavicus*, constituye un alejado esporadismo en los Montes Alatau del Asia Central. La más norteña, *C. caeruleus* (*C. albiflorus*) vive en lo alto de los Alpes.

El azafrán es el único producto de importancia económica extraído de un *Crocus*. Se obtiene de los estilos y estigmas del *Crocus sativus*, especie que se cultiva en la mayor parte de la región mediterránea y en Asia hasta Cachemira. Su cultivo data de la antigüedad, cuando ya era famoso por su valor medicinal, y por sus propiedades como condimento y colorante, las cuales continúan siendo muy estimadas.

El origen del azafrán cultivado es desconocido. No existe actualmente ningún *Crocus* silvestre que posea simultáneamente las hermosas flores y los largos estigmas propios de la planta cultivada, aunque especies afines habitan desde Italia hasta Persia. Sin duda el azafrán cultivado — muy uniforme a través de toda el área de cultivo — se derivó de alguna de aquéllas. Se ha demostrado que es triploide ($2n = 24$) y que posee una meiosis irregular, lo cual explica su esterilidad. Se desconocen formas diploides afines. El azafrán se cultivaba antiguamente en el Este de Inglaterra, sobre todo en la comarca de Saffron Walden, de Essex, la cual toma su nombre de la planta.

Según Crump y Sledge, una segunda especie, el *C. nudiflorus*, fue también cultivada para azafrán, particularmente en los Midlands. *C. nudiflorus* prospera bien y es una de las poquísimas especies que se multiplica por estolones y no sólo por división del bulbo o por renuevos. La planta es oriunda de los Pirineos y España. Como planta naturalizada en Gran Bretaña fue citada por primera vez en Nottingham en 1738. Aunque esta especie tiene estilos y estigmas mucho menores que *C. sativus*, éste no suele florecer espontáneamente en Inglaterra y requiere para su florecimiento condiciones especiales.

El cultivo en Gran Bretaña de los *Crocus* como plantas de jardín data de largo tiempo atrás. En el *Herball* de J. Gerarde (1597) se describen *Crocus* asimilables sin duda a *C. vernus* y a *C. flavus* (*C. aureus*), entendido *vernus* como nombre útil para designar colectivamente todo un grupo de especies y sus derivados de jardinería. Otra posible especie descrita es *C. versicolor*, figurando también no menos de dos especies otoñales: *C. sativus* y, probablemente, *C. nudiflorus*.

En el *Paradisi in Sole* de J. Parkinson (1629), se enumeran 27 clases de floración primaveral y 4 de floración otoñal. La mayoría de las primaverales son variedades de *C. vernus*, pero figuran también — junto a *C. flavus* — *C. angustifolius* (*C. susianus*), *C. biflorus*, *C. versicolor* y quizá *C.* × *stellaris*. Las otoñales son difíciles de identificar, pero incluyen *C. sativus*, *C. nudiflorus* y probablemente *C. serotinus*. Los *Crocus* fueron también muy cultivados en Holanda y son descritos en cierto número de obras holandesas del siglo XVII. Al parecer, allí fueron cultivadas iguales especies que en Inglaterra.

En la relación que da J. Sabine (1830) sobre los *Crocus* primaverales que se cultivaban en el jardín de la *Horticultural Society* 200 años después de Parkinson, se echan de menos nuevas especies, aunque el número de variedades de jardinería ha aumentado enormemente (sólo de *C. vernus* se citan 57 variedades). Resulta sorprendente que, aunque las especies entonces en cultivo — con la excepción de la rusa meridional *C. angustifolius* — son bastante accesibles en la naturaleza, quedaba aún mayor número de especies silvestres accesibles que permanecían ignoradas.

Es conveniente considerar aparte aquellas especies que se han cultivado primeramente.

C. vernus. Como se dijo, este nombre se usa por razones de conveniencia para designar todo un grupo de plantas afines cuya conceptuación como especie o subespecie difiere según los autores. La forma más parecida a las plantas cultivadas es *C. purpureus*, la cual vive silvestre en el centro de Italia. Probablemente esta especie es la principal causante de esos *Crocus Dutch* blanco, púrpura y listado que (con el *Dutch* amarillo) constituyen los miembros del género más comúnmente cultivados en jardinería.

C. caeruleus, planta mucho menor, oriunda de los Pirineos, Alpes y otras montañas europeas, puede haber contribuido también en parte a la jardinería, aunque no es fácil de criar ni es cultivada corrientemente en la actualidad. A pesar de su nombre científico, su flor natural es de color blanco. En cambio *C. vernus* varía de color en estado silvestre, y se conocen desde antiguo razas cultivadas de diferentes colores. Aumentó rápidamente el número de sus variedades, las cuales tomaron ya nombres vulgares entre los jardineros holandeses no más tarde de los tiempos de Sabine, quien, por desgracia, designó casi todas las dichas variedades con nombres latinos. La diferenciación de razas cultivadas continuó más lentamente en tiempos recientes, siendo probablemente más difícil conseguir hoy una colección de 57 variedades distintas, que en los tiempos de Sabine. Igual que *C. nudiflorus*, *C. vernus* se naturalizó ha tiempo en Gran Bretaña, encontrándose citado por primera vez en Nottingham el año 1796. Las colonias naturalizadas, por ejemplo una que aún subsiste al Sur de Berkshire, conocida por lo menos desde 1800, dan idea de cómo serían las formas antiguas. Las formas modernas (Fig. 17) difieren poco, excepto en su mayor tamaño.

Al parecer, ninguna forma silvestre de este grupo se ha estudiado todavía citológicamente, si bien según los estudios de variedades cultivadas, debidos ante todo a Karasawa (el principal investigador citológico del género), el número diploide es 16. Este número se encuentra en algunas formas de jardín; otras poseen el número triploide 24, o el tetraploide 32, y no faltan formas aneuploides con números que oscilan entre 18 y 30. Igual que ocurre en otras plantas de jardín (v. gr. *Narcissus*), existe correlación entre el aumento del número de cromosomas y el aumento de tamaño de la planta, tendiendo las variedades de grandes flores — ejemplo *Excelsior*, con número diploide 29 — a poseer alto número. Estas variedades de jardín son bastante fértiles y, a causa de ello, producen nuevas formas. Aunque no se ha estudiado todavía detalladamante la relación entre cromosomas y fertilidad, es seguro que la alta fertilidad del grupo ha contribuido al gran número de variedades de jardín.

La mayoría de las variedades listadas de este grupo, denota un tipo de listado irregular, que es desconocido en el resto del género. Además, dan con frecuencia flores deformes, que surgen inesperadamente entre las estirpes purpúreas. Es posible que el listado sea debido a un virus similar al que determina la «arpadura» de los tulipanes, aunque la cosa no está todavía debidamente investigada.

C. flavus. Más conocida como *C. aureus*, esta especie es oriunda de los Balcanes y del oeste del Asia Menor y fue probablemente introducida en jardinería por el botánico holandés Clusio en 1579; lo cierto es que ya se cultivaba en 1665. En la jardinería contemporánea está representada ante todo por el *Dutch* amarillo, si bien se cultivan también formas silvestres (Fig. 8) y otra variedad mucho más pálida, llamada *sulphureus*. La planta silvestre parece variar poco, excepto en intensidad de color. El *Dutch* amarillo es planta relativamente robusta y totalmente estéril. Comprende hoy no menos de tres estirpes, que difieren en color y moteado de la flor. Antiguamente se cultivaron otras variedades, entre ellas *lacteus*, de color blanco crema.

C. flavus posee como número diploide 8. Se sabe de dos estirpes de *Dutch* amarillo con 14 y 15 respectivamente y con una meiosis muy irregular, que explica la esterilidad de las plantas. Deben de haber tenido un origen complejo, quizá por tetraploidia seguida de pérdida de cromosomas; razones históricas y morfológicas descartan como poco probable la hibridación. En cuanto a la esterilidad de *sulphureus*, carece de explicación, pues su número diploide es 8, esto es, el normal de la especie.

C. angustifolius (*C. susianus*). Especie amarilla con manchas marrones por fuera, debió de ser introducida, al igual que *C. flavus*, por Clusio, aunque algún tiempo más tarde (1587). Parkinson describe dos formas que diferían en las manchas de los tépalos externos, y usó ya el nombre *Cloth of Gold* por el que la especie es conocida todavía. Existen aún dos variedades de jardín cultivadas con los nombres de *susianus* y *susianus minor* que parecen ser las mismas que conoció Parkinson. *Susianus minor* tiene como número diploide 12, y una meiosis normal; *C. susianus* posee aproximadamente 15 como número diploide y meiosis

irregular, por lo cual es probablemente un derivado de jardín de aquélla.

C. × *stellaris*. Planta conocida por A. H. Haworth (1809), y muy probablemente también por Parkinson. Se desconoce en estado silvestre. Baker, en 1873, fue el primero que parece haber indicado que se trataba de un híbrido entre *C. angustifolius* y *C. flavus;* morfológicamente es intermedio entre ambos y completamente estéril. Su número diploide es 10, o sea, el que podría esperarse de un híbrido de las formas normales de dichas especies. Según Karasawa, el apareamiento de cromosomas no tiene lugar, de modo que el supuesto origen híbrido de la planta queda firmemente confirmado por la citología.

C. versicolor. Especie oriunda de la Riviera francesa y ligur. Cultivada desde antiguo, estuvo ya representada en jardinería por cantidad de formas —Sabine cita 18—aunque éstas han desaparecido casi todas quizá por introducción de otras especies similares. En la actualidad se cultiva mayormente bajo dos variedades, ambas blancas pero diferentes en cuanto a las listas purpúreas de la cara externa de los tépalos. En estado silvestre es el color lila el que domina en las flores; la persistencia de formas blancas entre las cultivadas es quizá debida a su gran diferencia respecto a otras especies afines (*v. gr. C. minimus*, Fig. 6). Se conocen formas tanto diploides ($2n = 26$) como triploides.

C. biflorus. Miembro de un grupo de *Crocus* de difícil estudio taxonómico, que se caracteriza por tener las escamas envolventes del bulbo provistas de anillos horizontales (anilladas) y por la floración primaveral. Existe un grupo de especies otoñales, entre ellas *C. speciosus* (Fig. 10), que posee también bulbos anillados, pero no deben guardar estrecha afinidad con el grupo primaveral. El propio *C. biflorus* es oriundo de Italia, aunque en los Balcanes y Asia Menor viven cierto número de formas afines consideradas como variedades o especies distintas, según los autores. Todas las antiguas formas cultivadas, sin embargo, se asemejan a la planta italiana; probablemente se originaron a partir de la misma. Poseen flores blancas o lila pálido, manchadas variablemente de púrpura oscuro en el dorso de los tépalos externos. Una de ellas (var. *parkinsonii*, Fig. 5), denominada originariamente por Sabine, se cree es la misma que una que conocía Parkinson. Otra vieja forma, conocida como *Scotch Crocus*, es del todo estéril, según ocurre con otros viejos *Crocus* de jardín. Las dos citadas, y algunas otras variedades, se cultivan aún con frecuencia. Tres variedades del mismo grupo tienen el número diploide 8.

Una variedad reciente, *Barrii*, sumamente afín a este grupo, posee 7 como número diploide y ciertas peculiaridades en la envoltura del bulbo. Es posible que se trate de un híbrido con una de las especies de seis cromosomas del grupo *Aureus* (por ejemplo *C. balansae*, (Fig. 14), si bien esta especie no es precisamente un probable pariente de *Barrii*).

A través de todo el comentado período histórico, y, sin duda, posteriormente, esas especies de floración otoñal — aunque seleccionadas al menos en número de tres — parecen haber sufrido escasa diversificación. Se ignora si esas especies son intrínsecamente menos variables que otras de floración primaveral, o si la falta de diversificación se debe meramente a la falta de interés por ellas. Las especies otoñales debieron ser siempre menos populares que las primaverales.

A partir de 1830 creció desmesuradamente el número de especies en cultivo, gracias sobre todo a los esfuerzos de tres horticultores y botánicos amateurs ingleses: W. Herbert, G. Maw, y E. A. Bowles. Cada uno de ellos, independientemente, reunió en su propio jardín el máximo número de especies distintas que le fue posible, publicando sendas monografías sobre el género (Herbert, 1847; Maw, 1886; Bowles, 1924 y 1952). La mayoría de dichas especies, aunque en parte variables en estado natural, no llegaron a ser agriótipo de nuevas variedades de jardín, si bien existen derivados de dos de ellas que merecen mención.

C. tomasinianus. Denominada así por Herbert en honor de su descubridor, Tommasini de Trieste, el cual remitió bulbos tanto a Herbert como a Maw. Vive silvestre en Yugoeslavia. Es planta muy afín a *C. vernus*, de la que difiere esencialmente por sus hojas más estrechas y sus flores más gráciles y más puntiagudas. Es la especie de *Crocus* más corriente en los jardines de Inglaterra, capaz de germinar espontáneamente. Su flor típica es de color lavanda por dentro y gris por fuera, pero se ha diversificado mucho y hoy se venden algunas variedades seleccionadas. Un ejemplo de estas es *Barr's Purple* (Fig. 15) cuyo número diploide vale 16.

Durante el presente siglo han surgido en los jardines plantas que parecen ser híbridos entre *C. tomasinianus* y *C. vernus;* suelen designarse como si fueran variedades de *C. vernus*. Combinan las flores grandes (propias de una forma de jardín) de la última, con la floración precoz y color de flor de *C. tomasinianus*. Dos cultivos comerciales son *Vanguard* (Fig. 16) y *Haarlem Gem*. *Vanguard* es un triploide ($2n = 24$), de acuerdo con su

FIGURA 1 – *Diagrama de* Crocus *mostrando el espádice basal.*

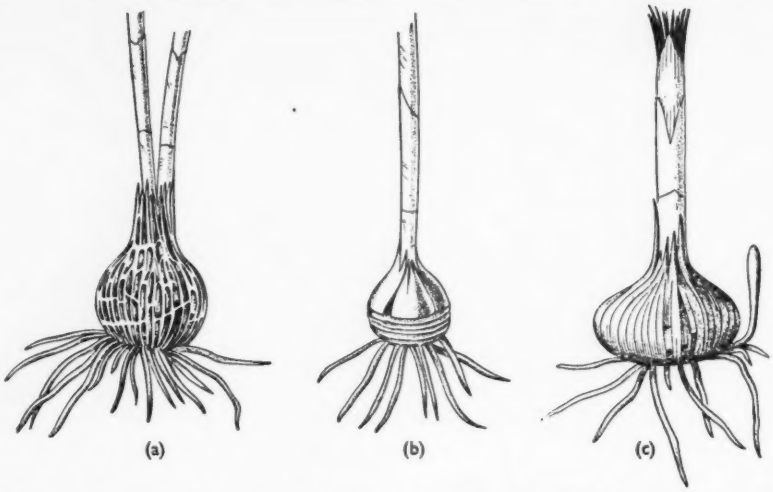


FIGURA 2 – *Bulbos de* Crocus. (a) *túnica reticulada;* (b) *túnica anillada;* (c) *túnica de fibras paralelas.*

posible naturaleza híbrida entre *C. tomasinianus* y una forma tetraploide cultivada de *C. vernus*.

C. chrysanthus (Figs. 3, 18–20), es especie emparentada con *C. biflorus*, provista de bulbo similar y del mismo número de cromosomas ($2n = 8$), lo último al menos usualmente. Difiere en el color de la flor, que típicamente es de un amarillo colorado igual al que se observa en otros *Crocus* (v. gr. *Dutch* amarillo); también difiere en la forma de la flor y en presentar casi constantemente una barba negra en la base de las anteras. Es oriunda del sur y este de los Balcanes y del Asia Menor. En estado silvestre varía mucho en cuanto tamaño y color de la flor, variando desde el amarillo oscuro al blanco, con o sin coloración externa. Se han seleccionado y denominado numerosas formas, siendo una de ellas la *E. P. Bowles* (Fig. 3).

No es difícil explicar el origen de las citadas plantas, si bien es ya menos fácil explicar el de otras que corrientemente son designadas como variedades de *C. chrysanthus*. Así, la variedad *fuscotinctus* (Fig. 20) descrita primero por Baker (1873), difiere no sólo por la forma distinta de las flores con anteras gris uniforme sin barbas negras, sino también por el número de cromosomas ($2n = 10$). *Canary Bird*, aparente derivado de ella, posee el mismo número y una meiosis casi regular. Parece razonable admitir que estas formas representan una especie distinta, pero no parecen ser conocidas en estado silvestre.

El problema que plantea el mismo grupo se complica con la existencia de otras especies, entre ellas; *C. aerius*, de flores azules; otras dos plantas consideradas según opiniones como especies separadas o variedades de *C. biflorus; C. weldenii*, planta balcánica de flores blanco puro por dentro y púrpura uniforme (o blanco) por fuera; y *C. adami* del Asia Menor, con flores azules listadas exteriormente.

En estirpes cultivadas del tipo *weldenii* — denominadas *weldenii*, *weldenii albus* (Fig. 4) y *Kittiwake* respectivamente — encontró Karasawa números diploides de 15, 20, y 15. La primera de estas tiene muy poca probabilidad de ser la planta silvestre. Los números sugieren, sin embargo, que una especie distinta de *biflorus* anda por en medio. Sería muy interesante estudiar citológicamente material de *weldenii* silvestre.

Han aparecido y continúan surgiendo numerosas variedades de este grupo de bulbos anillados. Aunque lo corriente es designarlas como formas de *C. biflorus* (incluida *weldenii*) o de *C. chrysanthus*, es probable que muchas de ellas sean realmente de origen híbrido. Tienen un interés singular las llamadas formas azules de *C. chrysanthus* (v. gr. *Blue Pearl*, Fig. 18). Son las que introdujeron una nueva gama de color en los *Crocus* de jardín. La única forma silvestre de igual especie que ostenta coloración azulada es la variedad *caerulescens*, posible híbrido, a su vez, de *C. aerius*, y que sólo presenta el color azulado en la parte externa de la flor. Por ello, parece muy verosímil que dichas formas azules, aunque similares a *C. chrysanthus* en la forma de la flor y la barba negra de las anteras, sean híbridos de *C. aerius* o de *C. adami*.

FIGURA 3 – C. chrysanthus «*E. P. Bowles*».

FIGURA 4 – *Planta conocida en jardinería por* C. weldenii albus.

FIGURA 5 – C. etruscus. *Variedad Zwanenburg* (*azul*) *y* C. biflorus *var.* parkinsonii (*blanco*).

FIGURA 6 – C. minimus.

FIGURA 7 – C. sieberi *var.* atticus.

FIGURA 8 – C. flavus (C. aureus).

FIGURA 9 – Crocus medius.

FIGURA 10 – C. speciosus.

FIGURA 11 – C. asturicus «*Atropurpureus*».

FIGURA 12 – C. longiflorus *var.* melitensis.

FIGURA 13 – C. byzantinus.

FIGURA 14 – C. balansae. *Variedad Zwanenburg.*

FIGURA 15 – C. tomasinianus «*Barr's Purple*».

FIGURE 16 – C. tomasinianus × vernus «*Vanguard*».

FIGURA 17 – C. vernus. *Forma purpúrea moderna.*

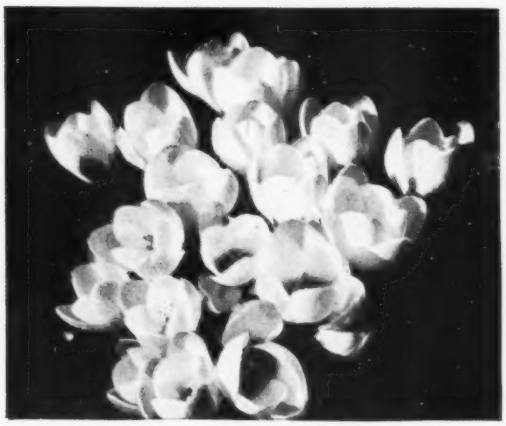


FIGURA 18 – C. chrysanthus «*Blue Pearl*».

FIGURA 19 – C. chrysanthus «*Zwanenburg Bronze*».

FIGURA 20 – C. chrysanthus *var.* fuscotinctus.

(Fotografias por Miss V. Finnis, Waterperry Horticultural School)

CLASIFICACION

Después de tratar más arriba de las relaciones entre unas y otras especies, conviene decir algo, en conclusión, acerca de la clasificación del género. Este resiste a toda sistematización, a menos de introducir algún elemento arbitrario. La mejor clasificación es la de Maw, que utiliza los siguientes caracteres conforme al orden indicado: 1°, presencia o ausencia de un «espádice basal», esto es, la bráctea blanquecina que nace del ápice del bulbo y abraza la inflorescencia: 2°, tipo de revestimiento bulbar (Fig. 2) según sea a base de fibras paralelas, reticulado, anillado, o entretejido a modo de encaje: 3°, floración primaveral u otoñal; 4° color de la flor. Pero tampoco esta clasificación resulta muy satisfactoria, según se echa de ver, por ejemplo, con el grupo de especies, probablemente afines entre sí, llamado por Bowles *Imperati Group* (que incluye *C. minimus* (Fig. 6), *C. etruscus* (Fig. 5) y *C. versicolor*). Estas formas se distinguen por tener flores lilas (o blancas) por dentro y, en general, color cuero con estrías purpúreas por fuera; por su área geográfica extendida (desde las Baleares, a través del Sur de Francia, Córcega y Cerdeña hasta Italia) y por el número de cromosomas: 22, 24 y 26 (existente también en especies que difieren mucho morfológicamente de este grupo). Aunque los miembros del grupo poseen todos un espádice basal, *C. dalmaticus* carece de espádice, aunque, sin embargo, está al parecer íntimamente emparentado con aquéllos.

Más natural parece en la clasificación de Maw el grupo *Aureus* de Bowles, esto es, *C. balansae* (Fig. 14) y *C. flavus* (Fig. 8). Todos estos se caracterizan por su túnica bulbar de fibra paralela, falta de espádice y por sus flores amarillas (con la excepción de algunas formas del *C. candidus*) que abren en primavera. Su distribución es mediterráneo-oriental y tienen generalmente 6 como número diploide (cinco especies) y rara vez 8 (*C. flavus*). Sin embargo, *C. korolkowii* resulta excepcional tanto por su geografía (Turquestán) como por su número de cromosomas ($2n = 20$). Aunque esta forma coincide por sus restantes caracteres con las otras del grupo, pudiera no ser afín a ellas.

La separación entre especies otoñales y primaverales tampoco es nítida. La floración de diferentes especies varía desde Septiembre a Abril o Mayo, y las especies otoñales varían mucho en cuanto a foliación. Algunas, *v. gr. C. speciosus* (Fig. 10) y *C. byzantinus* (Fig. 13), florecen en otoño y dan hojas en primavera; otras, *v. gr. C. medius* (Fig. 9) dan hojas al finalizar la floración; otras, *v. gr. C. asturicus* (Fig. 11) dan hojas encima del suelo, pero son cortas. En fin, otras, *v. gr. C. longiflorus* (Fig. 12) florecen con hojas plenamente desarrolladas.

Jamás se dan dentro de la misma especie flores azules y amarillas (con la posible excepción de *C. chrysanthus*). Son frecuentes las formas blancas en especies de flores azules, pero raras en las de flores amarillas; algunas especies son siempre blancas. Unas veces, el color de la flor se mantiene más o menos constante en un mismo grupo de especies afines (ejemplo los grupos *Aureus* e *Imperati*), pero otras veces resulta muy variable, según ocurre en grupos ya tratados tales como *biflorus-chrysanthus*.

En primer lugar, el género da la impresión general de componerse de algunas especies aisladas sin próximos parientes. La más llamativa de estas es quizá *C. byzantinus* (Fig. 13). Posee dicha especie las dos envolturas florales muy desiguales entre sí, siendo la interna mucho menor y eréctil, de modo que la flor recuerda un lirio. Este carácter dió pie para hacer el género aparte *Crociris*, que es difícilmente sostenible.

En segundo lugar, resaltan varios grupos bien definidos, como la alianza *biflorus-chrysanthus*, caracterizada por sus bulbos anillados, y otro grupo con dos especies otoñales que posee análogo bulbo (*C. speciosus* (Fig. 10) es una de ellas).

Quedan numerosas especies carentes de caracteres muy distintivos. Muchas de ellas entran dentro de grupos mal definidos, como el *Imperati*, el cual se relaciona a través de *C. dalmaticus* con una especie tal como *C. sieberi* (Fig. 7); ésta posee flores provistas de igual coloración en ambas caras, garganta amarilla y bulbo muy reticulado. No faltan otras especies como *C. medius* (Fig. 9) que, a pesar de no gozar de ningún carácter singular propio, carece de parientes sensiblemente afines.

REFERENCIAS

[1] BOWLES, E. A. *A Handbook of Crocus and Colchicum for Gardeners* (primera edición). Martin Hopkinson & Co. Ltd., Londres. 1924.

[2] *Idem. Ibid.* (segunda edición). Bodley Head, Londres. 1952.

[3] GERARDE, J. *The Herball or Generall Historie of Plants.* Londres. 1597.

[4] HAWORTH, A. H. *Trans. hort. Soc.*, **1**, 122, 1812.

[5] HERBERT, W. *J. R. hort. Soc.*, **2**, 249, 1847.

[6] MAW, G. *A Monograph of the Genus Crocus.* Dulan & Co., Londres. 1886.

[7] PARKINSON, J. *Paradisi in Sole Paradisus Terrestris.* Londres. 1629.

[8] SABINE, J. *Trans. hort. Soc.*, **7**, 417, 1830.

Nuevas técnicas para el estudio de mecanismos enzimáticos

H. GUTFREUND

No es necesario insistir en la importancia de las enzimas como reguladores del complejo sistema de reacciones químicas característico de las células vivas. Aunque se conoce en líneas generales el proceso de muchas reacciones en que las enzimas actúan como catalizadores, quedan todavía por aclarar muchos de los pormenores de los mecanismos de reacción; para lograrlo hay que recurrir a nuevas técnicas. Estas responden a dos tipos principales: los métodos para la identificación de intermediarios transitorios, y el estudio cinético de la reacción durante el tiempo — a menudo muy breve — antes de llegar a un estado estacionario.

INTRODUCCION

Las enzimas son catalizadores que poseen una doble función en los procesos bioquímicos: en virtud de su especificidad seleccionan una de las posibles direcciones de la reacción y aceleran la velocidad en esa dirección sin afectar con ello el equilibrio final. Hasta el momento se ha visto que todas las enzimas purificadas y clasificadas son proteínas. Algunas enzimas tienen un grupo prostético o coenzima — tales como los derivados de la hemina y riboflavina — asociada a la mitad proteínica, mientras que otras no se componen sino de los aminoácidos de la estructura proteínica. Para entender como se combinan los complejos procesos bioquímicos de las células vivas, es necesario comprender los procedimientos de acción de las enzimas.

Una de las primeras ideas, fundamental en la interpretación de las reacciones catalizadas por las enzimas, fue la desarrollada por L. Michaelis y M. Menten [1], quienes hallaron que al aumentar la concentración del substrato $[S]$ — la substancia sobre la que actúa la enzima — la velocidad de la reacción catalizada por la enzima aumenta hasta una velocidad máxima constante V_{max}, que depende de la concentración de la enzima $[E]$ y de una constante k, la cual depende a su vez tanto de la naturaleza del sistema substrato-enzima como de las condiciones físicas del experimento. Esta interrelación nos indica que se forman compuestos de enzima y substrato (ES), que se descomponen luego en enzima, sirviendo así para ulteriores reacciones, y productos:

$$\text{Enzima} + \text{substrato} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{Enzima/substrato}$$

$$\xrightarrow{k} \text{Enzima} + \text{productos} \quad \ldots.(1)$$

En virtud de la Ley de la acción de las masas, la constante K_m de Michaelis puede expresarse así:

$$K_m = \frac{[E]\,[S]}{[ES]} = \frac{k_{-1} + k}{k_1} \quad \ldots.(2)$$

De (1) y (2) resulta que la velocidad V de la reacción puede expresarse:

$$V = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k\,[E]_0[S]}{K_m + [S]}$$

donde $[E]_0$ representa la concentración total de enzima, es decir, tanto libre como combinada con el substrato. Cuando $[S]$ es muy grande en comparación a K_m, toda la enzima se encuentra en forma de combinación y $V = V_{max} = k\,[E]_0$. Cualesquiera que sean las condiciones dadas, K_m y V_{max} (y también k si se conoce la concentración molar de la enzima) resultan generalmente fáciles de determinar representando $1/V$ en función de $1/[S]$ y hallando el valor de V_{max} en $[S] = \infty$ por extrapolación a $1/[S] = 0$.

La constante de Michaelis puede servir a menudo como medida de la especificidad o afinidad de una enzima respecto a varios substratos. De la ecuación (2) resulta que las magnitudes relativas de k y k_1 deciden si K_m ha de ser una verdadera constante de equilibrio, y por consiguiente medida de la energía de cohesión substrato-enzima, o tan solo descriptiva de un estado transitorio. Uno de los importantes resultados de las técnicas que vamos a describir es que nos permiten señalar si para varios sistemas de enzimas K_m se aproxima o no a k_{-1}/k_1.

El objetivo último del estudio de las reacciones de las enzimas es una explicación química completa de la interacción de substrato y enzima y de la reacción subsiguiente que produce la regeneración de enzimas libres y productos finales. Esto

implica la identificación de los grupos activos en la enzima, y, en segundo lugar, el estudio de los mecanismos de reacción. Cuando se trata de enzimas con grupos prostéticos resulta relativamente fácil señalar los puntos catalíticos activos. Sin embargo, en el caso de proteínas puras hay que deducir las conclusiones de pruebas puramente circunstanciales. El número de las diferentes cadenas laterales reactivas de los aminoácidos que forman moléculas de proteína no es muy grande. Generalmente se las reconoce por análisis químico y pueden identificarse en cualquier sistema particular de enzimas mediante correlación de sus reacciones conocidas y sus constantes de asociación iónica con los resultados de los estudios de inhibición [2, 3].

Tanto para identificar los grupos de enzimas como para aclarar el mecanismo de las reacciones entre enzimas y substratos es menester estudiar las reacciones globales bajo distintas condiciones y substratos diferentes; a este objeto hay que inventar métodos que nos revelen detalles de la cinética de la reacción. La reacción entre una molécula de enzima y una molécula de un substrato complejo se verifica en un número de etapas que pueden distinguirse cinéticamente. La constante de equilibrio global k puede ser característica de una etapa particular si ésta es mucho más lenta que cualquiera de las otras. No obstante, en muchos casos dos o más etapas tienen constantes del mismo orden de magnitud, que se traducen en una constante general definida por

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_3} + \ldots + \frac{1}{k_n} \quad \ldots . (3)$$

La constante de equilibrio k_1 en la formación del compuesto inicial de enzima-substrato se omite en esta relación por la razón que sigue. Puede hacerse la distinción entre la combinación inicial de enzima y substrato, regida por una cinética de segundo orden, dependiente de la enzima y de las concentraciones del substrato, y las demás reacciones siguientes del compuesto enzima-substrato, que obedecen a una cinética de primer orden. Por todo lo cual es posible despreciar k_1 cuando la concentración del substrato es muy elevada y también, como veremos, determinar k_1 cuando la concentración del substrato es muy baja. En muchos casos, la constante general de equilibrio de una reacción enzímica, y su dependencia respecto al pH, temperatura, composición del disolvente y modificación del substrato, no caracteriza ninguna etapa de la reacción, sino que está determinada por dos o más. Cuando se trata de formular esquemas de reacciones para mecanismos y ecuaciones cinéticas para reacciones consecutivas, solamente han de tomarse en consideración aquellas etapas discernibles por experimentación.

Muchos de los esquemas generales para la cinética de las reacciones de las enzimas efectuadas bajo condiciones variadas y con mecanismos hipotéticos han sido modificados en los últimos años. Vamos a describir aquí una cierta variedad de técnicas nuevas que permiten seguir de manera continua las velocidades de reacciones enzímicas, sin hacer selección de ejemplos y cubriendo períodos que oscilan de unas milésimas de segundo a unos minutos. Estas técnicas han resultado ser de utilidad para la identificación de etapas determinadas. Se precisa de técnicas para el estudio de las reacciones rápidas, ya que la combinación inicial de enzima y substrato es rápida y los compuestos intermedios enzima-substrato tienen por tanto muy corta vida.

Se han desarrollado dos métodos distintos para el estudio de las etapas intermedias en las reacciones de las enzimas. En primer lugar: el método de los «intermedios observables», aplicado originalmente por B. Chance [4] a un número de sistemas de enzimas con grupos prostéticos o coenzimas cuyos espectros de absorción cambian en un punto determinado de la secuencia de la reacción. En este mismo principio se basa el estudio de reacciones de enzimas proteínicas puras con substratos cuyos espectros cambian durante el curso de la reacción. El segundo método para el análisis cinético de las etapas intermediarias ha sido desarrollado recientemente por nosotros [5]; forma parte de él el estudio de la aceleración inicial de la formación de los productos finales de las reacciones enzímicas. Cuando se mide la velocidad estable de equilibrio de la reacción enzímica durante períodos de varios minutos, al realizar la primera medida todos los intermediarios han alcanzado la concentración de su estado estacionario. No obstante, si se realizan mediciones durante las primeras milésimas de segundo de la reacción, la velocidad de aparición del producto observado aumenta hasta que la concentración del compuesto enzima-substrato alcanza este estado estacionario. La velocidad de la combinación inicial enzima-substrato, así como la velocidad de la formación de otros compuestos intermedios de enzima-substrato, puede calcularse a partir de las ecuaciones deducidas [5] para un cierto número de casos especiales de fenómenos de aceleración inicial.

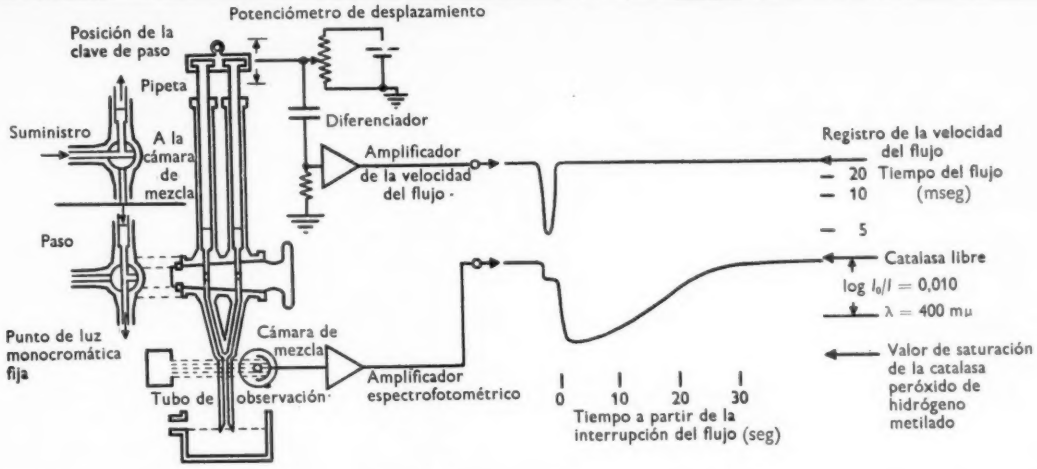


FIGURA 1 – *Diagrama del aparato para el estudio de reacciones químicas rápidas según los métodos de corriente acelerada y retardada. A la derecha se muestran datos experimentales típicos para la formación y descomposicion — en presencia de etanol — del complejo formado entre la catalasa y el peróxido de hidrógeno metilado.* (*Según B. Chance* [9].)

METODOS DE REACCION RAPIDA

La mayor parte de las técnicas para los estudios de reacciones rápidas en las soluciones se basan en el desarrollo de los métodos continuos de flujo [6]. Este procedimiento consiste en hacer pasar soluciones de los dos reactivos desde depósitos separados, a través de una cámara mezcladora, hasta el tubo de observación. Si se controla el flujo de la mezcla de soluciones en el tubo de observación a una velocidad conocida y fija, y si el estado de la reacción se observa en el tubo a varias distancias de la cámara de mezclas, será posible calcular la velocidad de reacción. Esta técnica puede modificarse según lo requieran circunstancias especiales variando la naturaleza del flujo y el método de observación. En lo que al flujo respecta son posibles tres variantes de importancia:

1. Métodos de flujo continuo, cuya observación queda ya descrita.
2. Métodos de flujo acelerado, en los que la observación se hace en un punto, variando la velocidad de la corriente de modo que varíe el tiempo entre el momento de la mezcla y su llegada al punto de observación.
3. Métodos de flujo retardado, en los que la observación se efectúa en una cámara inmediatamente adyacente a la cámara de mezclas tras haber detenido repentinamente un flujo muy rápido.

Diversos son los métodos de observación empleados, y su elección depende de lo apropiados que resulten para lograr un registro continuo y rápido de los cambios en concentración de productos o reactivos especiales. Los métodos aplicados en mayor escala son los fotométricos (espectrofotométricos y fluorométricos), potenciométricos (mediciones de *p*H y oxidación-reducción) y térmicos. Las técnicas de flujo continuo — que se emplearon por vez primera para los estudios cinéticos de varias reacciones de hemoglobina [6] — no resultan generalmente apropiadas para observaciones de sistemas de enzimas a causa de la gran cantidad de substancia que se necesita: del orden de un litro de solución para cada reactivo.

Sin embargo, las técnicas de flujo acelerado y retardado nos permiten llevar a cabo una investigación completa con unos milílitros de solución.

METODOS DE FLUJO ACELERADO Y RETARDADO DE CHANCE

La observación espectrofotométrica del curso de las reacciones en los procedimientos de flujo retardado ha resultado ser hasta el presente el método de mayor utilidad en el estudio de los sistemas de enzimas. El método consiste en hacer pasar las dos soluciones de reactivos desde unas jeringas a la cámara de mezclas y de allí a la cámara de observación. A la salida de esta cámara hay una tercera jeringa, cuyo pistón tiene suficiente libertad de movimiento para permitir el paso de una fracción de milílitro a través de la cámara antes de que se detenga repentinamente la corriente de líquido. Cuando la corriente de líquido ha cesado se registra el

grado de transmisión de luz de una longitud de onda seleccionada. Este procedimiento nos informa sobre el cambio de concentración de los reactivos o productos a partir de las 2 o 3 milésimas de segundo después de la mezcla.

El aparato se usó, según lo ideó originariamente Chance (Fig. 1), con una corriente de salida libre, sin usar la jeringa para cortar la corriente: pudo ser así empleado para experimentos combinados de flujo acelerado y retardado. El uso del método puede ilustrarse por la medición de la constante de combinación de la hemoenzima catalasa con su substrato, peróxido de hidrógeno metilado, en presencia de etanol. Aunque también tienen lugar algunas reacciones secundarias, los productos principales son el alcohol metílico, acetaldehido y agua; y la reacción podía describirse en una primera aproximación como:

$$\begin{aligned} CH_3OOH + C_2H_5OH + \text{catalasa} \\ \rightleftharpoons CH_3OOH\text{-catalasa} + C_2H_5OH \\ \rightarrow CH_3OH + CH_3C\begin{matrix} O \\ H \end{matrix} + H_2O \\ + \text{catalasa} \qquad \ldots.(4) \end{aligned}$$

La catalasa tiene una banda de absorción marcada a los 4000 Å; esta absorción se reduce a la mitad aproximadamente cuando se forma el compuesto enzima-substrato con peróxido de hidrógeno metilado. La Fig. 1 muestra la velocidad de la corriente (al transcurrir unas milésimas de segundo entre la mezcla y la observación) y el cambio en la absorción luminosa: dos de las fases de este registro requieren interpretación por separado. En primer lugar, durante el período de corriente acelerada, los datos pueden obtenerse calculando la constante de la combinación rápida de la catalasa con el peróxido para formar el compuesto de enzima-substrato. En segundo lugar, se registra una fase de reacción más lenta luego que se ha parado la corriente. Cuando se consume el substrato disminuye progresivamente la enzima presente en la forma combinada. A partir de este segundo registro pueden obtenerse datos ulteriores acerca de la evaluación de la constante de disociación de enzima-substrato. Tanto las ecuaciones cinéticas como una gran parte de los resultados experimentales se han visto recientemente sujetos a revisión [7].

H. Theorell y B. Chance [8] han utilizado un ingenioso método de espectrofotometría de reacción rápida para estudiar algunas de las fases en las reacciones de la alcohol-deshidrogenasa del hígado (ADH). La marcha de esta reacción puede seguirse observando los cambios en el espectro de la coenzima nucleotida difosfopiridina (DPN) que se requiere para la reacción:

$$\underset{\text{Enzima}}{ADH} + \underset{\text{Coenzima reducida}}{DPNH} + CH_3CHO + H^+ \rightleftharpoons ADH + \underset{\text{Coenzima oxidada}}{DPN^+} + C_2H_5OH$$

La dificultad en medir los cambios minúsculos en absorciones de luz que resultan de la formación del complejo enzima-coenzima (ADH-DPNH) y del que resulta de la oxidación del DPNH en DPN^+ se resolvieron del modo siguiente. La absorción del DPNH libre es la misma tanto a 3280 Å como a 3540 Å, pero el cambio máximo en la extinción molar debida a la adición de ADH se produce cerca de los 3540 Å. Además, la DPNH libre y la DPNH unida a ADH tienen idénticos coeficientes de extinción molar a 3280 Å. Chance [9] ha ideado un aparato en el que la absorción de luz puede medirse simultáneamente a dos o más longitudes de onda. Esto se logra produciendo emisiones de luz con frecuencias distintas. La emisión de la fotocélula se amplifica en un circuito que puede registrar por separado los cambios de densidad óptica de cada longitud de onda o bien medir la diferencia de absorción de luz a dos longitudes de onda. En el experimento arriba mencionado, Theorell y Chance registraron la diferencia entre la absorción luminosa a 3280 Å y 3540 Å, así como la absorción total a 3280 Å. De esta forma obtuvieron datos acerca de la velocidad de formación del complejo ADH-DPNH y sobre el proceso de oxidación de DPNH en DPN^+, lo que les permitió interpretar la cinética de este sistema de enzimas.

La necesidad de economizar en las costosas preparaciones bioquímicas que se usan obligó a idear pequeñas cámaras de observación con una ruta óptica de 1–2 mm. Además, para seguir la mayoría de las reacciones de las enzimas es preciso descubrir o bien minúsculos cambios en la extinción molar en soluciones de baja concentración de enzima, o bien los cambios equivalentes en la molaridad de la coenzima o substrato. Esto obligó a construir un equipo espectrofotométrico de alta sensibilidad. Para revelar estos cambios dentro de una estrecha banda de absorción se precisa a menudo de fuentes luminosas monocromáticas de gran intensidad. Son necesarios fotomultiplicadores de gran sensibilidad y un equipo estable de amplificación y registro de respuesta rápida con objeto de medir los cambios de intensidad en la luz que se transmite. Chance ha

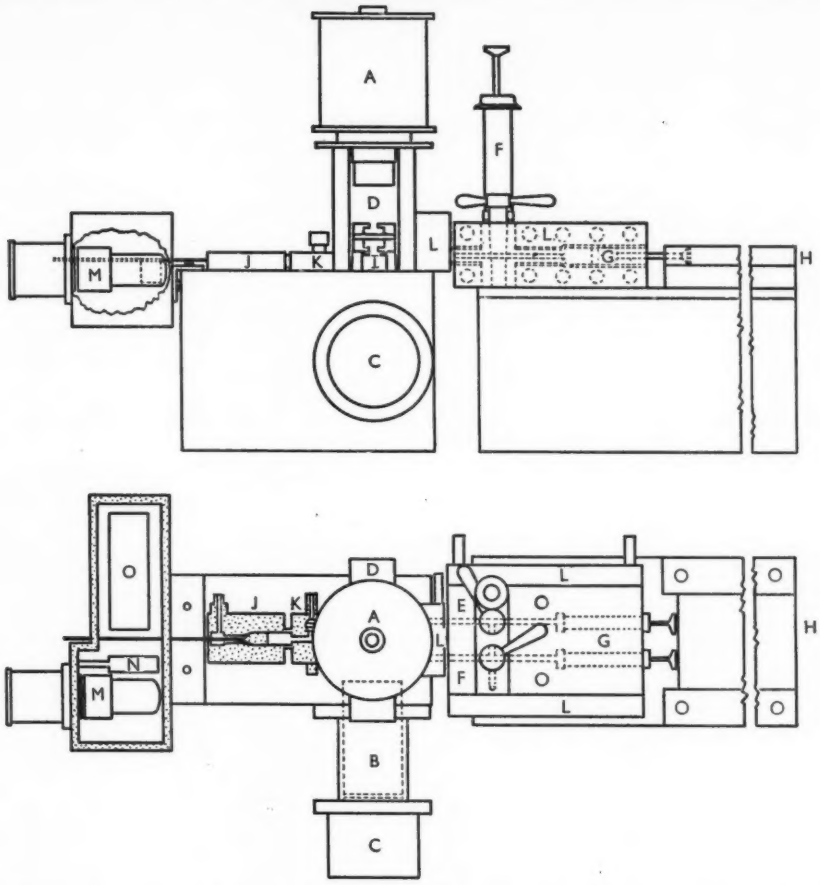


FIGURA 2 – *Plan del aparato de flujo retardado, según Q. H. Gibson* [10]. *Clave: A, lámpara; B, C, fotomultiplicador y accesorios; D, portadores del filtro; E, F, jeringas de 10 ml; G, jeringas de 2 ml para llevar la solución de E y F a la cámara de mezclas debajo de la lámpara y los portadores del filtro; H, el bloque que se desliza sobre guías en V para guiar los pistones de las jeringas; I, cámara de mezclas; J, detentor del flujo; K, espita de salida; L, bloque de acero a través del cual se puede hacer circular el agua para mantener una temperatura constante; M, N, O, aparato para registrar el flujo.*

desarrollado los varios componentes de los espectrofotómetros de flujo hasta el mayor grado de perfección alcanzado. Para ciertos usos determinados, el aparato de flujo retardado más simple ideado por Gibson [10] ha probado ser muy útil.

EL APARATO DE FLUJO RETARDADO DE GIBSON

Este aparato se desarrolló en un principio para hacer estudios de la velocidad inicial de combinación de la hemoglobina con el oxígeno. En su presente condición sólo es apropiado para la observación espectroscópica con luz visible, empleándose filtros para seleccionar la longitud de onda luminosa especialmente requerida para revelar los cambios en las concentraciones de reactivos o productos. Una de las características originales de este aparato consiste en el pistón empleado para detener repentinamente la corriente de reactivos. Con este invento, el tiempo de interrupción se rebaja a 1 mseg, con lo que se hace posible estudiar aquellas reacciones con duración de más de 2 mseg. La Fig. 2 muestra el instrumental en conjunto, con excepción del osciloscopio de rayos catódicos que se usa para registrar cambios de absorción luminosa midiendo el rendimiento del fotomultiplicador (B).

Nosotros, con nuestros colegas [5, 11] hemos hecho amplio uso del aparato de Gibson en diversos estudios sobre el mecanismo de las

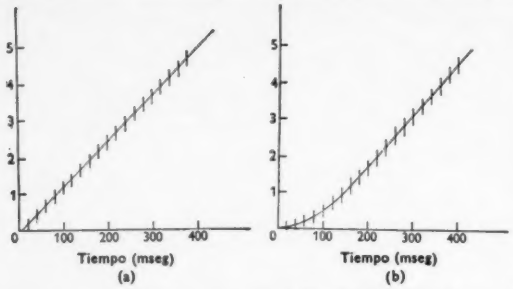


FIGURA 3 – *Figuras en la pantalla del osciloscopio en el que se muestran los cambios en el indicador de color durante la fase inicial de la hidrólisis del éster catalizado por enzima. (a) Hidrólisis, catalizada por tripsina, del ester etílico de benzol-L-arginina (enzima, 10^{-8} molar; substrato, 4×10^{-5} molar). (b) Hidrólisis del mismo éster catalizada por ficina (enzima 10^{-4} molar; substrato 10^{-2} molar). Las ordenadas representan los cambios en densidad óptica, expresados en unidades arbitrarias. (Tomado de H. Gutfreund* [5]).

hidrólisis catalizadas por enzimas. Para estudiar la aceleración inicial de las hidrólisis de los ésteres se ha adaptado un método [12] al objeto de seguir espectrofotométricamente los cambios en las concentraciones iónicas de H^+, por medio de indicadores. Los ésteres de nitrofenilo se han empleado como substrato de las enzimas hidrolíticas; y se ha podido distinguir espectroscópicamente las diferentes etapas en las reacciones de enzima y substrato.

La Fig. 3 muestra el registro de las medidas de los cambios en la concentración iónica de H^+ durante la hidrólisis del éster etílico de benzoil-L-arginina (BAEE) cuando se usan como catalizadores la tripsina o la ficina en presencia de 10^{-3}M *p*-nitrofenol a *p*H 7,0:

$$\text{BAEE} + H_2O \xrightleftharpoons[\text{tripsina}]{\text{ficina}} BA^- + H^+ + C_2H_5OH$$

En la reacción con tripsina, la velocidad inicial de formación del compuesto enzima-substrato es muy rápida ($k_1 > 5 \times 10^6 M^{-1}seg^{-1}$), y aún con muy bajas concentraciones de substrato se obtienen estados estacionarios en muy pocas milésimas de segundo. La reacción inicial en el caso de reacciones catalizadas con ficina es mucho más lenta ($k_1 = 5 \times 10^2 M^{-1}seg^{-1}$), siendo posible observar la aceleración de la velocidad de aparición de los productos antes de que se llegue a un estado estacionario.

La hidrólisis catalizada por enzimas de los ésteres de nitrofenilo (acetatos o fosfatos, según la clase de enzima) es una reacción muy apropiada para analizar las diferentes etapas de los procesos hidrolíticos y de transferencia. H. Gutfreund y J. M. Sturtevant [11] siguieron la velocidad de liberación del nitrofenol y del acetato durante la fase inicial de las reacciones de la quimotripsina consiguiendo demostrar que es necesario y suficiente un mecanismo de tres etapas para explicar los resultados experimentales observados en una extensa variedad de substratos. Sin embargo, tratándose de substratos diferentes, es la segunda o tercera etapa — o una combinación de ambas — la que determina la velocidad. La primera etapa consiste en una adsorción rápida; la segunda implica la formación de un compuesto enzima-acilo con la siguiente liberación de la parte básica del substrato. La tercera es la hidrólisis del compuesto enzima-acilo.

EL METODO FLUORESCENTE

H. Theorell y A. P. Nygaard [14] hallaron que las mediciones fluorescentes tenían una sensibilidad más de mil veces mayor que las espectrofotométricas en el estudio de algunas de las reacciones de disociación de las enzimas con las coenzimas. Cuando el flavino-mononucleótido se une a la proteína para formar la enzima amarilla, desaparece la fluorescencia. La reacción directa ($k_1 \simeq 10^5 M^{-1}seg^{-1}$) resultó ser de segundo orden, mientras que la reacción de disociación ($k_{-1} \simeq 10^{-3}seg^{-1}$) lo es de primero. Con una extensa variedad de condiciones se obtuvieron constantes precisas, lo que permitió sacar conclusiones sobre el tipo de combinación enzima-coenzima.

Theorell [15] aplicó asimismo el método fluorescente a ulteriores estudios del sistema alcohol-deshidrogenasa difosfopiridinnucleótido a los que ya se ha hecho referencia (pág. 220). La DPNH es fluorescente, con igual intensidad ya esté libre o unida al ADH; pero la DPN no es fluorescente. Gracias al método fluorescente pudo Theorell hacer experimentos con soluciones muy diluidas (10^{-6}M), y la combinación de esas mediciones con las obtenidas por vía espectrofotométrica dió más amplia información acerca del orden de acontecimientos durante la reacción reversible anteriormente mencionada.

ESTUDIOS CALORIMETRICOS DE LAS REACCIONES DE LAS ENZIMAS

Como siempre se dan cambios de calor durante las reacciones químicas, la calorimetría resulta ser en principio el método más general de obtener un registro continuo para el cálculo de datos cinéticos. Y puesto que muchas reacciones de las enzimas van acompañadas de cambios en el estado de ionización de los reactivos, el uso adecuado de

reguladores puede originar grandes cambios caloríficos; los experimentos en que se emplean diferentes reguladores son de gran valor cuando se trata de distinguir en las reacciones las etapas iónicas y no-iónicas.

Sturtevant ha realizado en los últimos años mediciones térmicas de precisión respecto a cierto número de hidrólisis catalizadas por enzimas [16]. Trátase de reacciones de período mediador vida de unos minutos, y las medidas son características solamente de la velocidad en el estado estacionario. Tales mediciones resultan valiosas: aparte de suministrar información térmica sobre la reacción nos dan una gráfica ininterrumpida, y son tan sensibles que aún cuando la concentración del substrato es aparentemente constante pueden obtenerse datos sobre su velocidad.

No se han aplicado hasta el momento a los sistemas de enzimas las técnicas de reacción rápida en que se emplean cambios de temperatura para seguir las proporciones de reacciones de período mediador vida muy inferior a un minuto. El método térmico de flujo continuo, que hasta el presente ha resultado satisfactorio, es demasiado costoso en cuanto a las enzimas. Está ahora en proceso de desarrollo el calorímetro de flujo retardado de sensibilidad y rapidez suficientes para superar este inconveniente.

METODOS VARIOS Y PERFECCIONAMIENTOS ULTERIORES

Se han desarrollado otras diversas modificaciones de las técnicas de reacción rápida aquí descritas; aún cuando no se hayan aplicado todavía a los estudios de las reacciones enzímicas aisladas es muy posible que en un futuro próximo resulten útiles a este objeto. Chance [17] ha conseguido registrar simultáneamente cierto número de propiedades físicas (espectro, tensión del oxígeno, *p*H) durante los procesos respiratorios en varios sistemas biológicos, salvando las dificultades a base de la medición de los pequeños desplazamientos espectrales que se producen durante la oxidación de sistemas citocrómicos en suspensiones turbias.

Gibson [18] ha mostrado cómo debe emplearse la fotolisis de *flash* (destello) en el estudio de reacciones rapidísimas de hemoglobina y oxígeno, o monóxido de carbono. Si se expone a la luz de un *flash* una solución de carboxihemoglobina se produce una descomposición en hemoglobina y monóxido de carbono. La recombinación de la hemoglobina ya sea con el monóxido de carbono o con el oxígeno en la solución puede seguirse después del *flash* por métodos espectrofotométricos ordinarios. Chance [17] ha empleado métodos de iniciación fotoquímica. Tal procedimiento permite estudiar reacciones mucho más rápidas de las que pueden investigarse por los métodos de flujo, ya que se elimina la limitación impuesta por una velocidad finita en la mezcla de dos soluciones.

Por lo que respecta al futuro es de esperar que los mayores avances en el estudio cinético de las reacciones catalizadas por enzimas aisladas provengan de la combinación de esos métodos. Una reacción aislada puede investigarse por métodos diversos observándola a diferentes longitudes de onda y con instrumentos que midan diferentes magnitudes físicas.

REFERENCIAS

[1] MICHAELIS, L. y MENTEN, M. *Biochem. Z.*, **49**, 333, 1913.

[2] GUTFREUND, H. *Research*, **9**, 21, 1956.

[3] ALBERTY, R. A. *J. Cell. Comp. Physiol.*, **47**, *Suppl.* 1, 245, 1956.

[4] CHANCE, B. *Advanc. Enzymol.*, **12**, 153, 1951.

[5] GUTFREUND, H. *Disc. Faraday Soc.*, **20**, 167, 1955.

[6] HARTRIDGE, H. y ROUGHTON, F. J. W. *Proc. roy. Soc., A*, **104**, 376, 1923.

[7] CHANCE, B. *Investigations of Rates and Mechanisms of Reactions.* Interscience Publishers Inc., Nueva York. 1953.

[8] THEORELL, H. y CHANCE, B. *Acta chem. scand.*, **5**, 1127, 1951.

[9] CHANCE, B. *Rev. sci. Instrum.*, **22**, 619, 627, 634, 1951.

[10] GIBSON, Q. H. y ROUGHTON, F. J. W. *Proc. roy. Soc., B*, **143**, 310, 1955.

[11] GUTFREUND, H. y STURTEVANT, J. M. *Biochem. J.*, **63**, 656, 1956; *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **42**, 719, 1956.

[12] BRINKMAN, R., MARGARIA, R., y ROUGHTON, F. J. W. *Phil. Trans., A*, **232**, 65, 1933.

[13] *The Physical Chemistry of Enzymes, Disc. Faraday Soc.*, **20**, 1955.

[14] THEORELL, H. y NYGAARD, A. P. *Acta chem. scand.*, **8**, 877, 1954.

[15] THEORELL, H. *Disc. Faraday Soc.*, **20**, 224, 1955.

[16] STURTEVANT, J. M. *J. Amer. chem. Soc.*, **73**, 2454, 1951; **75**, 2015, 1953; **76**, 2087, 1954; **78**, 1349, 1956.

[17] CHANCE, B. *Science*, **120**, 767, 1954.

[18] GIBSON, Q. H. *Disc. Faraday Soc.*, **20**, 287, 1955.

La química de las altas temperaturas

G. PORTER

Las reacciones a elevadas temperaturas presentan muchos problemas de importancia teórica y práctica. Este artículo trata de las reacciones a temperaturas de unos 5000° C, por encima de las cuales, a presiones ordinarias, desaparece la especie molecular y la materia casi se convierte totalmente en átomos e iones. Entre los problemas tratados está el de la medida del calor latente de sublimación del carbono, constante muy importante.

A pesar de los avances en el campo de la ingeniería nuclear, las reacciones químicas constituyen las fuentes más importantes de altas temperaturas y por lo tanto de energía. Como la eficacia de una máquina calórica se determina por la segunda ley de la termodinámica y es proporcional a la diferencia de temperaturas entre las que actúa, el incremento de la eficacia de la máquina significa en gran parte conseguir una temperatura de trabajo cada vez más elevada. Esta es probablemente la razón más importante del interés actual en las reacciones a altas temperaturas, particularmente en relación con los modernos motores a base de cohetes y de reacción (chorro). Los problemas prácticos demandan un conocimiento mayor de las reacciones gaseosas en el combustible y del comportamiento de los sólidos refractarios a elevadas temperaturas.

La tecnología química emplea en la actualidad temperaturas alrededor de 2000° C en muchos casos; no es probable que se encuentren materiales que «contengan» una reacción que se produzca a temperaturas mucho más elevadas, en el sentido en que las paredes de un horno «contienen» las substancias en reacción. Pero esto no excluye la utilización de temperaturas elevadas para transformaciones químicas; en realidad, son comunes en los arcos voltaicos y en algunas llamas, donde no hay recipiente de ninguna clase o su temperatura es mucho más baja que la de la zona de reacción. En tanto que nos reduzcamos a las moléculas, podemos establecer un límite superior de unos 5000° C, por encima del cual a presiones normales toda la materia es gaseosa y se compone esencialmente de átomos e iones. A semejantes temperaturas, todas las reacciones en la fase gaseosa son muy rápidas y es dudoso que se pueda ganar mucho elevándolas a temperaturas mayores que las utilizadas al presente. Sin embargo esto no es verdad en sistemas condensados, en los que pueden efectuarse muy útiles transformaciones — particularmente las transformaciones de fase — a elevadas temperaturas y presiones. El ejemplo más notable de ello es la conversión del grafito en diamante en un aparato capaz de soportar temperaturas de unos 3000° C a presiones de 100 000 kg/cm² durante varios minutos [1]. Hay grandes posibilidades de síntesis de nuevas substancias por este procedimiento: por ejemplo, se han producido recientemente varias formas nuevas de sílice [2].

A temperaturas superiores a 5000° C, la materia se transforma en un plasma ionizado, a cuyo estudio se dedican ciencias en rapido desarrollo: la electro y la magnetohidrodinámica. A algunos millones de grados centígrados entramos ya en el dominio de las reacciones termonucleares. Ninguna de ellas encaja dentro la química, por lo menos según la definimos en el presente artículo.

Los problemas principales de la química de las altas temperaturas son como sigue. Primeramente hay los problemas prácticos de producir elevadas temperaturas por medios químicos. Segundo, tenemos que descubrir la naturaleza de las substancias que son estables a elevadas temperaturas, y las relaciones de equilibrio entre ellas. Finalmente, debemos estudiar los tipos de reacciones a elevadas temperaturas, ya que pueden determinar la velocidad de propagación de la llama y fenómenos parecidos. Estos son los problemas con los que se confronta el químico en varios campos de actividad; pero a temperaturas muy elevadas se presentan dificultades especiales. Hay que idear otras técnicas, y, en particular se presentan problemas teóricos, especialmente los relacionados con la medición de la temperatura en un sistema en rápido cambio.

ELEVADAS TEMPERATURAS PROCEDENTES DE REACCIONES QUIMICAS

La conversión de energía es todavía uno de los métodos más convenientes para conseguir altas

temperaturas. Si la reacción progresa adiabáticamente, el aumento de temperatura al final de la reacción es simplemente el calor de reacción a la temperatura inicial dividido por la capacidad calórica integrada de los productos entre las dos temperaturas.

El mechero Bunsen ordinario alcanza una temperatura de 1800° C un poco por encima de la zona de reacción: esta temperatura es muy próxima al valor calculado del modo arriba indicado, en el supuesto de que el agua y el CO_2 sean los productos finales de reacción. Una llama estoiquiométrica de metano-oxígeno alcanza 2700° C, pero si se calcula a base de las mismas substancias como productos de combustión, podría alcanzar 5000° C. Esta diferencia se debe a que, aun en equilibrio, los gases quemados se disocian altamente en CO, H_2 y O_2, así como en radicales libres y átomos como OH, O y H. En efecto, el radical libre OH forma el 14% del producto total de esta llama por encima de la zona de reacción. Esta disociación utiliza una gran parte del calor de reacción, y de tal modo limita la temperatura de la llama que su valor final sólo hasta cierto punto, queda determinado por el cambio de entalpía (contenido de calor). Un ejemplo interesante es la llama de cianógeno-oxígeno, que arde para formar CO y N_2. Ninguna de estas moléculas se disocia apreciablemente por debajo de 3700° C, y aun cuando el calor de reacción es bastante moderado, la mezcla da la llama más caliente que se conoce y alcanza muy cerca de la temperatura teórica de 4600° C. Otras llamas muy calientes — por ejemplo, flúor–hidrógeno (4500° C), aluminio–oxígeno (3500° C) y berilio–oxígeno (4500° C) — tienen también productos de reacción muy estables.

Estas temperaturas son lo bastante elevadas para producir la fusión de cualquier sólido conocido y están probablemente cerca del límite de lo que puede conseguirse con los combustibles clásicos. El uso del ozono en lugar del oxígeno da un calor de reacción mucho mayor y una temperatura más elevada, pero para conseguir temperaturas más altas todavía deberíamos emplear probablemente combustibles que por sí mismos estuvieran disociados ya en átomos: de oxígeno, por ejemplo. Esto no parece ser una prometedora línea de enfoque, pero sería imprudente rechazarla por poco práctica. En primer lugar, hay una fuente de átomos de oxígeno en la atmósfera superior, precisamente donde podría ser útil para el vuelo de un cohete: a unos 130 km de altura, la concentración fotoestacionaria de los átomos de oxígeno excede a la de moléculas del mismo gas, aun cuando, por desgracia, ambas concentraciones son muy bajas. En segundo lugar, se han desarrollado recientemente métodos de estabilizar los átomos y los radicales reactivos libres congelándolos en una matriz a bajas temperaturas [3]; el almacenaje de cantidades en grande escala puede no ser imposible y se está estudiando actualmente.

EQUILIBRIOS QUIMICOS A ELEVADAS TEMPERATURAS

Para estudiar los equilibrios hasta unos 1700° C puede utilizarse el horno; las llamas en las que los gases por encima de la zona de reacción están esencialmente en equilibrio, pueden utilizarse para temperaturas más elevadas. El problema que más interesa en el momento presente es la identificación de las principales especies gaseosas en equilibrio a altas temperaturas. Los métodos más útiles son la espectroscopia óptica, la espectroscopia de masas y la espectroscopia de radiofrecuencias.

Se sabe desde hace largo tiempo por pruebas espectroscópicas, que muchas substancias presentes en gases calientes nunca se hallan en cantidades apreciables a temperaturas bajas. Por ejemplo, el color verde del cono de la llama de gas natural en el aire, se debe principalmente a emisión por la molécula de C_2, aunque pueden también descubrirse de ordinario OH y CN. Introduciendo varios aditivos, bien en forma de gases, o en solución en forma de rociada, pueden estudiarse espectroscópicamente a temperaturas elevadas una gran variedad de otras especies. La temperatura de la llama puede alterarse cambiando las proporciones de la mezcla; el estudio de la variación de la composición con la temperatura hace posible determinar las constantes termoquímicas. Hay una notable ionización en la llama de los gases, siendo posible medir las concentraciones de electrones mediante técnicas de radio-frecuencia; pueden deducirse los datos termoquímicos referentes a las especies iónicas midiendo la relación entre concentración y temperatura. De este modo, por ejemplo, ha podido medirse la afinidad electrónica del radical OH [4].

Los trabajos más interesantes son los que se ocupan de las especies gaseosas que están en equilibrio por encima de los sólidos que tienen puntos de fusión elevados, particularmente los óxidos y las sales inorgánicos. Estas especies son con frecuencia muy numerosas, y algunas veces inesperadas. Por ejemplo, por encima del óxido de bario se han observado [5] las moléculas

gaseosas de Ba_2O, Ba_2O_2, BaO y Ba_2O_3; todos los hidróxidos alcalinos aparecen como moléculas gaseosas estables. L. Brewer [6] ha encontrado que, en la fase gaseosa, el cloruro cuproso existe principalmente en la forma del polímero triple $(CuCl)_3$, que se ha comprobado posee una estructura de un anillo «arrugado».

Un solo ejemplo debe ser suficiente para ilustrar algunas de las dificultades de la termoquímica cuantitativa a elevadas temperaturas. El ejemplo es particularmente importante: la determinación del calor latente de sublimación del carbono, o la energía necesaria para separar un gramo de átomos de carbono del grafito. El método corriente de determinar semejante magnitud es medir la presión del vapor de la substancia a través de una gama de temperaturas y aplicar la ecuación de Clausius-Clapeyron. Sin embargo, en el caso del carbono, en el que las presiones de sublimación a temperaturas manejables son muy pequeñas, el procedimiento más conveniente es medir la velocidad de efusión del vapor de carbono a través de la pequeña abertura (de tamaño conocido) en un horno que contenga carbono sólido a una temperatura elevada. Este experimento ha sido realizado repetidas veces en muchos laboratorios, pero con resultados muy diferentes. Los valores publicados para el calor latente de sublimación varían entre 110 y 190 kcal/gramo átomo, y aún dos o tres años atrás el valor exacto era objeto de especulación. Un diferente método de medida basado en determinaciones espectroscópicas de la energía de disociación molecular, como en el caso del CO, sirvió tan sólo para hacer más complicado el problema, porque dió varios valores muy exactos para el calor latente, cubriendo una gama tan extensa como la obtenida por los métodos térmicos. Sin embargo, sólo uno de estos valores puede ser exacto, de manera que sólo una medida razonablemente exacta por algún otro método sería suficiente para decidir cuál sea la verdadera.

Una de las principales dificultades para deducir el calor latente de sublimación a base de las medidas de la presión del vapor, era que la mayoría de las substancias son más volátiles que el carbono, de manera que las impurezas, aun en pequeñas cantidades, pueden invalidar los resultados. En el método de efusión se presentan varios inconvenientes relacionados con el tamaño de la abertura a través de la cual se expansiona el vapor; la abertura tiene que ser suficientemente grande para poderse completar el experimento en un tiempo razonable; sin embargo, debe ser bastante pequeña para asegurar el establecimiento del verdadero equilibrio sólido-vapor. Tal vez la dificultad más seria sea una que no se ha presentado realmente hasta muy tarde en este problema: que las partículas que abandonan la superficie del carbono tal vez no todas sean átomos, de manera que la medida del calor latente se refiere al equilibrio de algunas especies gaseosas distintas de los átomos de carbono. Se sabía que la molécula diatómica C_2 era estable, pero abundaban las pruebas de que no está presente en grandes números. Sólo muy recientemente se ha descubierto espectroscópicamente la molécula C_3, aunque no había motivo para atribuirle gran importancia en el equilibrio del vapor.

El problema se resolvió al fin por el espectrógrafo de masas. Este instrumento supera todas las dificultades arriba mencionadas, puesto que con él pueden estimarse cantidades muy pequeñas de gas y es posible identificar cada especie por separado. Cuando se aplicó al problema del calor latente de sublimación del carbono [7, 8], se vió que el problema era más complejo de lo que previamente había parecido. No sólo se encontró que el C_3 era un constituyente importante del vapor, además de C y C_2, sino que también estaba presente el C_5 y había cantidades apreciables de iones negativos de carbono, que iban desde C^- hasta C_8^-. El estudio de la variación con la temperatura de las cantidades relativas de estas especies condujo a la evaluación de su calor de formación así como también al calor de sublimación del carbono en átomos, L_c. Trabajos posteriores han confirmado estos experimentos y han establecido el valor de L_c a 25° C como 170,89 ± 0,5 kcal/gram átomo, resolviendo así el gran problema termoquímico.

CINETICA DE LAS ALTAS TEMPERATURAS

El estudio de la cinética de las altas temperaturas es indispensable para la comprensión de las reacciones rápidas, aun cuando no es verdad su contrario, ya que muchísimas reacciones son extremadamente rápidas a temperaturas normales. La velocidad de una reacción de ordinario viene representada por la ecuación: velocidad $= Ae^{-E/RT}$, donde E es una energía de activación, R es la constante gaseosa y A es un factor de frecuencia que no depende mucho de la temperatura. Cuando aumenta la temperatura, el factor de frecuencia asume una importancia creciente con relación al término de energía de activación. A medida que aumenta la velocidad llegamos a un punto donde no podemos discutir por más tiempo

el mecanismo en estos términos, que se basan en el concepto de una distribución de equilibrio de energía entre las varias mociones de las moléculas, ya que la velocidad de la transferencia de la energía es ya de suyo importante. El estudio de reacciones muy rápidas y de transferencia de energía tiene, por tanto, dos aspectos referentes a la cinética de las reacciones de importancia particular a temperaturas elevadas. Además, las propiedades de los estados excitados electrónicamente pueden llegar a ser importantes.

Experimentalmente, el problema principal es obtener un aumento de temperatura del sistema lo bastante rápido para hacer posibles las medidas significativas de velocidad. En ese caso, es posible el estudio de la reacción mediante técnicas electrónicas modernas, aunque el tiempo de reacción sea de algunos microsegundos solamente. Pero si la reacción es de tan corta duración, evidentemente es esencial que el aumento de temperatura se lleve a cabo en un intervalo de tiempo más corto; además, dicho aumento debe ser homogéneo en toda la substancia bajo investigación. Supongamos, por ejemplo, que deseamos estudiar la cinética de la descomposición térmica del etano en etileno e hidrógeno a 1500° C, a cuya temperatura el semiperíodo de reacción es una millonésima de segundo. A 1000° C dicho semiperíodo es 1/300 de segundo, de manera que si nos demoramos en esta temperatura durante ese intervalo, la mayor parte de la substancia habrá reaccionado antes que hayamos alcanzado los 1500° C. El método que se aplica de ordinario a reacciones de gas, más lentas — el de colocar los gases en un recipiente calentado a una temperatura requerida —, sería inútil en un experimento de esta naturaleza, ya que la velocidad observada de descomposición queda determinada por la rapidez de difusión térmica más bien que por la de la reacción química. Los métodos de fluxión son algunas veces útiles, particularmente en el estudio de las llamas, pero la interpretación de semejantes sistemas es raramente posible debido a los complejos fenómenos de difusión con ellos relacionados.

El problema, por tanto, es el de elevar la temperatura del gas, con independencia de su recipiente, muy rápida y homogéneamente. Dos métodos importantes cumplen estas condiciones: la rápida compresión adiabática, particularmente en su forma extrema, en la que se utilizan ondas de choque, y la irradiación, cuya forma más útil es un centelleo corto de luz visible o ultravioleta. El uso del arco voltaico es también un método poderoso y muy sencillo, pero es menos útil para estudios cinéticos a causa de su desigual distribución dentro del recipiente.

Las ondas de choque se han aplicado muy recientemente para la investigación de problemas químicos. El principio es sencillo: cuando se comprime súbitamente un gas, éste gana calor; si se aplica la presión muy rápidamente, como puede ocurrir en una explosión, entonces una proporción elevada de energía mecánica se convierte en calor. Puede producirse el choque en el laboratorio de un modo muy sencillo, reventando un diafragma que separa dos recipientes en un tubo que contiene gases a presiones muy distintas. Pueden obtenerse de este modo temperaturas de muchos millares de grados centígrados y, lo que es igualmente importante, pueden producirse bastante uniformemente a través del gas en un tiempo extraordinariamente corto. El frente de choque está muy bien definido porque calienta el gas y aumenta así la velocidad del sonido en el gas detrás del mismo; el resultado es que la onda tiende a amontonarse sobre sí misma, dando un frente de choque únicamente de unas moléculas de espesor. Además, la velocidad del frente de choque puede ser tan grande que atraviese dos rendijas a la distancia de un milímetro entre sí en un microsegundo. Si examinamos ópticamente el gas a medida que pasa el frente de onda, es muy posible calentar el gas a varios millares de grados y empezar las mediciones de las reacciones en el mismo en el espacio de unos microsegundos.

El «tubo de choque» se ha aplicado hasta el presente sólo en algunos problemas cinético-químicos, siendo los más importantes la disociación de óxidos de nitrógeno [9] y moléculas de halógenos en átomos [9, 10]. El último estudio fue excepcional en las investigaciones cinéticas porque la constante de velocidad puede también derivarse de los estudios de la inflamación fotolítica de la reacción inversa (recombinación) a bajas temperaturas. Los dos métodos proporcionan una expresión para la constante de velocidad de disociación del bromo sobre una gama de temperaturas correspondiente a un cambio en la velocidad en un factor de 10^{27}.

El segundo método de producir un rápido aumento de temperatura utiliza la energía del destello luminoso de unos microsegundos de duración. Se ha empleado mucho para producir una disociación rápida o excitación electrónica [11], pero en estas aplicaciones lo que generalmente interesa es conservar el sistema casi isotérmico, lo cual es posible trabajando con un exceso

de gas inerte. La marcha de las reacciones siguientes es estudiada por métodos ópticos y electrónicos. Si se omite el gas inerte y la substancia es un absorbente eficaz de la luz, resulta un rápido aumento de temperatura, porque toda la energía absorbida que no se emplea en reacciones químicas se transformará en calor. Pueden ser absorbidas energías del orden de 100 cal/mol, y el correspondiente aumento de temperatura es muy considerable: por ejemplo, si el calor específico del gas permanece constante a 5 cal/mol es posible conseguir una temperatura de unos 20 000° C.

Como de ordinario, la disociación del gas reduce grandemente esta temperatura, pero en las primeras etapas la velocidad de calentamiento es muy elevada. El método tiene la desventaja de que está limitado a los gases que absorben la luz y que la mayoría de éstos — aunque no todos — se disocian fotoquímicamente. Tiene, no obstante la ventaja de que el aumento de temperatura puede ser producido bastante homogéneamente en un paso largo de gas; se utilizan de ordinario recipientes de reacción de un metro de largo, y en consecuencia, han podido observarse los espectros de absorción que no cabe descubrir por otros métodos. La principal aplicación del calentamiento por destello ha sido hasta ahora la iniciación homogénea de una explosión; en este caso una zona larga de reacción tiene la ventaja de hacer posible el descubrimiento y mensuración de los intermediarios como una función del tiempo durante la reacción explosiva.

EL CONCEPTO DE «TEMPERATURA» EN LAS REACCIONES RAPIDAS

Algunos de los problemas más interesantes en la cinética de las reacciones rápidas se derivan de que la temperatura no siempre puede ser definida claramente. En una reacción más lenta, aun cuando los gases no estén en equilibrio químico, las moléculas están en equilibrio térmico entre sí, y la energía se distribuye entre los varios grados de libertad de un modo bien definido. Esta distribución de energía de Boltzmann forma la base de todas las formulaciones corrientes de las teorías de la velocidad de reacción.

En una reacción rápida característica — como la de combustión en una llama —, los gases calentados están sometidos a una serie muy compleja de cambios químicos y abandonan la zona de reacción como gases quemados en un tiempo que puede ser menos de una milésima de segundo. En tales circunstancias no es sorprendente que no se alcance el equilibrio térmico en todas las fases de reacción. La ausencia de equilibrio térmico queda demostrada claramente cuando la «temperatura» de la zona de reacción se mide con métodos diferentes. Todos los métodos convienen bastante bien cuando se aplican a los gases quemados por encima de la zona de reacción, pero tal vez difieran extensamente respecto de la misma zona de reacción. Si se utiliza un método que depende del grado de excitación electrónica — como, por ejemplo, el método de inversión de la línea del sodio — tal vez encontremos que la temperatura medida depende no sólo del elemento usado sino también de sus particulares concentraciones electrónicas. Se han encontrado valores del orden de 8000° C usando la reversión de líneas de hierro, en llamas cuya temperatura máxima teórica era sólo de 1700° C. La situación es mejor cuando se miden las temperaturas relacionadas con otros grados de libertad. La «temperatura rotacional», calculada a base de la distribución de intensidad entre líneas rotacionales en moléculas como OH y C_2, puede ser tan elevada como 10 000° C; se han encontrado también anomalías en intensidades «vibracionales». Aun las «temperaturas traslacionales», que pueden considerarse razonablemente como verdaderas temperaturas, parecen ser anómalamente elevadas en algunos casos cuando se miden por la anchura de Doppler de las líneas espectrales. Algunas llamas, por ejemplo las de H_2 y CO, no presentan muy grandes anomalías, mientras otras, por ejemplo las de hidrocarburos, las muestran muy grandes [12].

Las anomalías son causadas casi ciertamente por una alteración de la distribución de Maxwell-Boltzmann en los gases que reaccionan rápidamente, siendo de suponer que se produzcan bastante generalmente en todos los fenómenos cinéticos de altas temperaturas.

REFERENCIAS

[1] Bundy, F. P., Hall, H. T., Strong, H. M. y Wentorf, R. H. *Nature, Lond.*, **176**, 51, 1955.

[2] Sosman, R. B. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **54**, 655, 1955.

[3] Véase por ejemplo, Norman, I. y Porter, G. *Proc. roy. Soc., A*, **230**, 399, 1955; y Broida, H. P. *Unstable Chemical Species.* New York Academy of Sciences Monograph. Nueva York. 1956.

[4] Smith, H. y Sugden, T. M. *Proc. roy. Soc., A*, **211**, 31, 1952.

[5] Porter, R. F., Chupka, W. A. e Inghram, M. G. *J. chem. Phys.* **23**, 1347, 2159, 1955.

[6] Brewer, L. y Lofgren, N. L. *J. Amer. chem. Soc.*, **72**, 3038, 1950.

[7] CHUPKA, W. A. y INGHRAM, M. G. *J. phys. Chem.*, **59**, 100, 1955.
[8] HONIG, R. E. *J. chem. Phys.*, **22**, 126, 1954.
[9] CARRINGTON, T. y DAVIDSON, N. *J. phys. Chem.*, **57**, 418, 1953.
[10] BRITTON, D., DAVIDSON, N. y SCHOTT, G. *Disc. Faraday Soc.*, **17**, 58, 1954.
PALMER, H. B. y HORNIG, D. F. *J. chem. Phys.* (En prensa.)
[11] PORTER, G. *Proc. roy. Soc., A*, **200**, 284, 1950.
NORRISH, R. G. W. y PORTER, G. *Disc. Faraday Soc.*, **17**, 40, 1954.
[12] GAYDON, A. G. y WOLFHARD, H. G. *Flames.* Chapman and Hall Ltd., Londres. 1953.

La unidad del conocimiento

El artículo editorial de nuestro número de Abril, en el que proponíamos la síntesis de los estudios científicos y humanísticos, ha recibido acogida favorable y sido citado en numerosos lugares. Nos interesa especialmente la recepción que ha encontrado entre aquellos pedagogos especialmente relacionados con el estudio de las humanidades, y, por esa razón, nos complace publicar la carta que juntamente firman Lord Samuel, Lord Halsbury y Sir David Ross.

Estimado señor,

Nos ha interesado grandemente el artículo editorial publicado en el número de abril de esa revista, titulado «La unidad del conocimiento», en el cual se aboga elocuentemente por una más estrecha relación entre la ciencia y las humanidades. Desde una tribuna del prestigio y influencia de que goza ENDEAVOUR, tal demanda no puede menos de ser bien acogida por una organización como *The Royal Institute of Philosophy*, uno de cuyos principales objetivos es procurar relacionar íntimamente la filosofía con las corrientes principales de la vida cotidiana. Este tema tiene, además, estrecha relación con las discusiones que en la actualidad tienen lugar en relación con el desarrollo del sistema nacional de enseñanza en la Gran Bretaña.

Los filósofos que en la segunda mitad del siglo XVII fundaron la *Royal Society* pronto se vieron obligados, debido a la rápida acumulación de conocimientos sobre la Naturaleza, a dividir en compartimentos su trabajo. En generaciones posteriores llegaron a adquirir la denominación de «científicos» y separaron sus estudios de las ramas — más antiguas — de la filosofía: metafísica, ética y lógica. Esta divergencia ha venido ensanchándose desde entonces, hasta que en nuestra generación actual tenemos conciencia de un abismo que crea una ausencia de comprensión y de toda colaboración efectiva, con los consiguientes daños, no sólo en la esfera de la educación, sino también en la ética y en la política, tanto nacional como internacional.

Pero, como bien dice el artículo, «el abismo no es insalvable». Dentro de la ciencia misma — así también se dice — existe un proceso de unificación, que hubiera parecido imposible hace unas décadas, entre la ciencia pura y la aplicada, por un lado, y entre la física y la química y la biología, por otro. ENDEAVOUR sugiere que, sin que ninguna de las partes sacrifique una especialización que es esencial a su propia eficacia, también la ciencia y las humanidades pueden llegar a una síntesis en un nivel más profundo.

Así lo creemos también nosotros. Hay una región muy amplia en la que coinciden ambas actividades — la física teórica y la filosofía empírica — y que tiene gran interés en nuestra época. En general, tanto en las universidades como en los demás niveles de la enseñanza existe el convencimiento, siempre creciente, de que la ciencia y la filosofía no pueden continuar desarrollándose independientemente, como si fueran mundos aparte. Todo filósofo debe comprender la actitud mental del científico y sus conclusiones; todo científico debe saber apreciar el valor de las humanidades; y todo hombre instruido, aunque, como es natural, muestre mayor inclinación hacia una u otra, debe poder ganar conocimientos tanto de la ciencia como de la filosofía.

Por consiguiente, cuando ENDEAVOUR da relieve a tal sugerencia y muestra así que en el campo científico existe una marcada tendencia hacia dicha síntesis, es justo que su iniciativa encuentre respuesta en el campo de la filosofía, asegurando que también entre los filósofos contemporáneos existe semejante deseo de aproximación, que, a nuestro juicio, debe continuar y desarrollarse.

SAMUEL
Presidente
HALSBURY
Vicepresidente
W. D. ROSS
Presidente del Consejo

The Royal Institute of Philosophy
Londres

Revista de libros

ASTRONOMIA

DANJON, A., PRUVOST, P. y BLACHE, J. (Directores de la edición): *Encyclopédie Française*. Vol. III, *Le ciel et la terre*. 452 págs. Librarie Larousse, París. 1956. Frs. 7450.

Esta obra, a la cual han contribuido 36 especialistas, se divide en dos partes, según indica su título. La primera comprende cuatro secciones que tratan respectivamente del sistema solar, el Sol y las estrellas, las galaxias y los problemas de la evolución. La segunda parte — más extensa — estudia la Tierra, considerada en sus diferentes aspectos. La primera sección de esta parte trata de la geofísica: meteorología, auroras y luminiscencia del aire, ionosfera, geomagnetismo, mareas, gravimetría e isostasia, sismología y el interior de la Tierra. La segunda sección es geológica y estudia el origen de las rocas superficiales, las transformaciones que éstas han sufrido, la historia geológica y los datos que pueden obtenerse acerca de la evolución de la Tierra. La tercera sección trata de la Tierra en su estado actual, su atmósfera y climas, océanos, lagos, ríos y aguas subterráneas, y la configuración de la superficie.

El libro se propone subrayar los recientes progresos en estos conocimientos y presentar las teorías actuales y las doctrinas aceptadas, sin entrar en detalladas exposiciones. El volumen es, por lo tanto, una útil obra de consulta. Tiene forma de volumen de hojas intercambiables, lo que permite la inserción de páginas revisadas que se irán publicando oportunamente. Las ilustraciones son excelentes y bien seleccionadas; en su mayoría, las de la primera parte, son reproducciones de fotografías obtenidas en los observatorios franceses. H. SPENCER JONES

FISICA

ATKIN, R. H.: *Mathematics and Wave Mechanics*. XV + 348 págs. William Heinemann Ltd., Londres. 1957. 30s.

El autor de este libro, destinado a los estudiantes universitarios de física y química, es evidentemente un matemático que conoce bien las necesidades de aquéllos. El contenido del libro es más amplio de lo que su título parece sugerir, ya que no sólo recoge numerosas facetas de la aplicación de la mecánica ondulatoria sino que unas 200 páginas se dedican a las operaciones matemáticas necesarias en los estudios teóricos de química y física.

Los primeros capítulos tratan de los conceptos más elementales, como la teoría de los números complejos y la evaluación de integrales, y tiende inevitablemente a cierta inconexión; sin embargo, esto hace posible leer los temas dados sin excesiva referencia a páginas anteriores. Los capítulos puramente matemáticos son concisos y los ejemplos incluidos en el texto están bien escogidos para ilustrar la explicación teórica.

La aplicación de las matemáticas a la física se hace por medio de la mecánica clásica y de la teoría electromagnética. Luego se muestra que los resultados de los experimentos realizados a principios del siglo XX condujeron a la relatividad especial y la mecánica quántica. En este punto, el lector está ya familiarizado con vectores y matrices. Entre las numerosas aplicaciones de la mecánica ondulatoria a que se hace referencia encontramos desde el simple oscilador armónico hasta las dispersiones de Rutherford y Compton; hay también un capítulo dedicado principalmente a los enlaces valenciales. El libro está muy bien producido a un precio razonable.

W. R. MYERS

SPENCER-GREGORY, H. y ROURKE, E.: *Hygrometry*. XV + 254 págs. Crosby Lockwood & Son Ltd., Londres. 1957. 36s.

Las mediciones de humedad son factor de gran importancia en muchas industrias, pero los trabajos publicados sobre este tema están muy dispersos y es conveniente por lo tanto tener un texto práctico. Sin embargo, este libro apenas cumple dicho cometido ya que se ocupa sobre todo de aspectos detallados de la teoría.

La estructura es un tanto confusa; por ejemplo, el capítulo introductorio ocupa casi la cuarta parte del libro e incluye mucho material que hubiera sido mejor estudiar en capítulos posteriores. Hay, por lo tanto, un excesivo número de referencias cruzadas que hubieran debido evitarse.

Los capítulos más útiles son los que tratan del higrómetro capilar y del contenido de humedad de los gases permanentes a alta compresión. Otro capítulo describe la teoría psicrométrica en gran detalle, pero no menciona los recientes trabajos de J. L. Monteith.

El libro puede tener interés teórico, pero el tecnólogo que busca consejos prácticos lo hallará de poca utilidad, sobre todo cuando descubra que sólo la mitad de los autores citados aparecen en la bibliografía. F. J. SCRASE

NYE, J. F.: *Physical Properties of Crystals*. XV + 322 págs. Oxford University Press, Londres. 1957. 50s.

Muchas propiedades de los cristales pueden representarse matemáticamente por medio de tensores, aunque algunas, como las propiedades superficiales, no son representables. Esta obra, cuyo intento primordial no es explicar ciertas propiedades cristalinas desde el punto de vista de la estructura, será sin embargo de gran utilidad para aquéllos a quienes interese hacerlo así. Su armazón central es un estudio de los tensores, que muestra cómo pueden utilizarse como una base común para el estudio de numerosas propiedades y de las relaciones termodinámicas entre sí.

El tratamiento matemático es relativamente simple; sin embargo, este libro interesará sobre todo a los postgraduados e investigadores. Los metalurgistas y los interesados en la física del estado sólido hallarán en él útil introducción al álgebra de matrices y tensores. Se estudian individualmente cierto número de propiedades: térmicas, eléctricas, mecánicas. Un capítulo especial contiene un tratamiento unificado de la termodinámica de esas propiedades de equilibrio. Las propiedades de transporte se estudian separadamente. La óptica cristalográfica contiene, por fortuna, una sección sobre la actividad óptica en los cristales.

H. M. POWELL

QUIMICA

INGOLD, C. K.: *Introduction to Structure in Organic Chemistry*. VII + 200 págs. G. Bell & Sons Ltd., Londres. 1956. 20s.

En respuesta a numerosas peticiones, el Profesor Ingold reproduce, bajo este título, los cuatro primeros capítulos de su obra, más extensa, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, hoy obra de consulta clásica en el dominio de la química orgánica física. Los cuatro capítulos del presente libro son tan completos que difícilmente puede

hablarse aquí de una mera «introducción» a este tema.

El enfoque es esencialmente el de un químico orgánico que necesita conocer la estructura molecular para desarrollar sus teorías acerca de las reacciones químicas. Así, después de una introducción breve y bastante convencional, Ingold trata en el segundo capítulo de las interacciones intra e intermoleculares en términos de polarización molecular y polarizabilidad molecular. Ello conduce a una detallada explicación del significado de efectos inductivos y mesoméricos. El tercer capítulo relaciona esos conceptos con las magnitudes físicas en los compuestos alifáticos, y el cuarto trata del carácter aromático.

El libro crea en el lector una imagen de moléculas tangibles de forma geométrica bastante definida, con constituciones electrónicas estables, aunque deformables, conocidas mediante mensuraciones experimentales y no simplemente deducidas por medio de la teoría matemática. Ese es el tratamiento que el químico necesita y puede comprender. W. A. WATERS

ELDERFIELD, Robert C. (Compilador): *Heterocyclic Compounds*, Vol. v. VI + 744 págs. John Wiley & Sons Inc., Nueva York; Chapman and Hall Ltd., Londres. 1957. 160s.

Este importante volumen continúa la buena tradición de los anteriores de esta valiosa serie. Los ocho capítulos tratan del 1,3-dioxolano y derivados (R. C. Elderfield y F. W. Short), pirazoles y compuestos afines (T. L. Jacobs), indazoles (R. C. Elderfield), imidazoles e imidazoles condensados (E. S. Schipper y A. R. Day), oxazol y sus derivados (J. W. Cornforth), benzoxazoles y sistemas afines (J. W. Cornforth), isoxazoles (R. A. Barnes), tiazoles y benzotiazoles (J. M. Sprague y A. H. Land). Se afirma que las revistas más importantes en inglés y alemán se han estudiado hasta fines de 1955. Los pirazoles (117 páginas), imidazoles (104), oxazoles (120) y tiazoles (239) están plenamente tratados.

Prueba de la alta y uniforme calidad de los escritos es que esos capítulos tan detallados y completos, aunque serán usados principalmente como fuente de consultas, son de fácil y estimulante lectura. El uso generoso de fórmulas y las numerosas referencias de pie de página (unas 4000) hacen valiosísimo este libro al investigador. Las fórmulas son a veces un poco confusas y contienen algunos errores. También debiera haberse hecho uso de los símbolos Me y Et (grupos metílicos y etílicos funcionales) y Ph (fenilo). A veces hay algunos usos erróneos de las flechas-símbolos. La división de los grupos metilenodioxídicos por el pentacloruro de fósforo, seguida de hidrólisis, se debe a Barger (1908) y no a las patentes alemanas de 1915 y 1922. Desgraciadamente, no hay índice de autores, pero el de materias es más completo que en los volúmenes anteriores. W. BAKER

ASTLE, Marvin J.: *The Chemistry of Petrochemicals*. V + 267 págs. Reinhold Publishing Corporation, Nueva York; Chapman and Hall Ltd., Londres, 1956. 52s.

Durante las dos últimas décadas se ha producido una revolución en la manufactura de substancias químicas orgánicas, ocupando hoy el petróleo el primer lugar como fuente de compuestos carbonados. Este proceso sigue en aumento y es muy difícil hoy predecir cuándo se han de equilibrar la oferta y la demanda. Los productos principales son una importante serie de solventes, glicol para anticongelantes, detergentes, productos químicos para la agricultura y una larga serie de resinas, plásticos y elastómeros. Es de esperar — y de desear — que se publiquen muchos libros sobre estas «petrosubstancias» que nos tengan al corriente de los progresos realizados en este dominio.

El autor del presente libro goza de gran experiencia industrial y es en la actualidad catedrático de química del Instituto de Tecnología de Cleveland. Se halla por tanto altamente calificado para tratar tanto del aspecto teórico como del práctico de esta materia.

La obra recoge todo el material disponible de una manera muy completa, y puede, con razón, considerarse como libro de consulta. Con todo, hay algunas lagunas notables: una es la omisión de toda mención a los importantes insecticidas que se obtienen a base del *ciclo*-pentadieno y de su derivado hexaclórico. Sin embargo, el autor mantiene un buen equilibrio entre las explicaciones teóricas y los sumarios de las condiciones reales en que se producen las reacciones, lo cual es muy valioso.

El nivel de exactitud es muy alto siempre, aunque hay algunos lapsos. Así, aunque el libro no es perfecto puede muy bien recomendarse a los investigadores en estas materias. La impresión y presentación son buenas, pero el precio nos parece demasiado alto. R. ROBINSON

BIOQUIMICA

WILLIAMS, R. J.: *Biochemical Individuality*. XIII + 214 págs. John Wiley & Sons Inc., Nueva York; Chapman and Hall Ltd., Londres. 1956. 46s.

El principio genetotrófico, según lo concibe su autor, es muy amplio y abarca el campo todo de la biología. Afirma que cada organismo individual con distintos antecedentes genéticos tiene distintas necesidades nutricionales que deben satisfacerse para alcanzar el estado óptimo. En el caso de los hombres, por ejemplo, este concepto, aunque sea cierto, es de escasa importancia, a menos que se demuestren grandes variaciones en los procesos químicos corporales. Este libro contiene un estudio claro y conciso de tales variaciones, con referencia, por ejemplo, a los niveles enzímicos específicos, las funciones endocrinas y los niveles nutricionales. Que nosotros sepamos, nadie había intentado hasta ahora reunir todos los datos disponibles sobre la variación bioquímica normal. El Dr. Williams aporta bastantes pruebas en apoyo de su tesis de que cada ser humano posee un conjunto general diferente de procesos químicos.

Aunque convencido de tal doctrina, el autor nos la presenta sin dogmatismos. El lector hallará muchas ideas originales y estimulantes, ideas que pueden incidir no sólo sobre la bioquímica y la medicina sino también sobre la psicología, la antropología y la pedagogía. W. G. OVEREND

The Nature of Viruses (Simposio de la Ciba Foundation). Compilado por G. E. W. Wolstenholme y E. C. P. Miller. XII + 292 págs. J. and A. Churchill Ltd., Londres. 1957. 42s.

Este Simposio se celebró en marzo de 1955 bajo el título de «Biofísica y bioquímica de los virus», presidido por Sir Charles Harington. Tomaron parte en él numerosos virólogos del mundo entero, y los debates que sucedieron a la presentación de las ponencias constituyen una de las partes más interesantes del libro. Los temas tratados incluyen los aspectos fundamentales de la virología, entre otros la estructura de las partículas víricas, los estudios químicos, la multiplicación de los virus y los estudios de las infecciones celulares por medio de anticuerpos fluorescentes, así como el uso de virus de la gripe radiactivos.

El estudio de la virología comprende hoy disciplinas tan distintas que una oportunidad como ésta, en la que físicos y químicos discuten y llegan a un acuerdo con biólogos, encierra gran valor. Algunos resultados de las intensas investigaciones virológicas llevadas a cabo durante los últimos diez años aparecen claramente en este libro. Crick y Watson tratan de los principios generales de la estructura vírica con especial referencia a los pequeños virus vegetales, que sólo contienen proteína y ácido ribonucleico. Sigue un interesante estudio por R. C. Williams de la estructura y sub-estructura de los virus observados al microscopio electrónico. Sólo este instrumento puede suministrarnos datos morfológicos acerca de las partículas individuales de virus mediante una imagen óptica directa. El siguiente estudio de Dr. Franklin y sus colaboradores, sobre las difracciones de rayos X, trata, como el anterior, principalmente de la partícula del virus del mosaico del tabaco. Los estudios realizados en California sugieren que el ácido ribonucleico de dicho virus es el único elemento infeccioso, lo que indica la posibilidad de inyectarlo (así como el ácido desoxirribonucleico) directamente en la célula para comprobar la causación de infección. Algunos resultados prácticos derivados de estas investigaciones fundamentales sobre los virus son tratados por Burnet en el debate general. La purificación de los virus puede ayudar a la producción de vacunas antivíricas para hombres y animales. Es más, las vacunas más eficaces son las que contienen cepas avirulentas activas de virus, y no las de virus inactivados; estos trabajos pueden conducir a una mejor selección de cepas.

Otros dos fines perseguidos son la utilización de los virus — en tanto que sistemas de relativa simplicidad — para el conocimiento de la síntesis proteica. El segundo es la explicación de la virulencia, fenómeno que tiene fundamental importancia en cuanto a los efectos del virus sobre su huésped. El simposio aquí recogido fue muy brillante, y la lectura del mismo es altamente estimulante. K. M. SMITH

BIOLOGIA

Mitochondria and other Cytoplasmic Inclusions. Simposio de la Society for Experimental Biology. 198 págs. Cambridge University Press, Londres. 1957. 55s.

Esta serie de ponencias refleja las preocupaciones y confusiones que sufren los investigadores de un tema tan fascinador como es el de las propiedades ópticas y químicas de los componentes celulares. Ello es aún más evidente en el caso de la «zona» o substancia de Golgi, respecto a la cual algunos autores afirman que se trata de algo «real» y otros dicen que es sólo un «artefacto». La mayoría de los citólogos comprenden las dificultades lógicas y técnicas que plantea la definición de tales conceptos. El Dr. Novikoff, en un mesurado ensayo, se refiere al peligro de estudiar las partículas «arrancadas como por una sierra de un medio celular producto de una selección que ha durado millones de años». Pero ésta es casi la única referencia en el libro a la célula como parte de todo un organismo vivo. Los Drs. Dalton y Felix nos dicen que debemos sentirnos seguros de que el compuesto de Golgi «existe en células recientemente aisladas y puede ser identificado por sus extrañas propiedades ópticas». La célula que muestran está descrita como «aislada en 4% de NaCl que contiene 0,1% de azul de metileno»: no es sorprendente que las propiedades parezcan «extrañas».

El lector hallará más segura información en los trabajos que tratan de las mitocondrias. Hay entre ellos estimuladores estudios del aspecto de las mitocondrias bajo diferentes condiciones, así como del problema de las posibles diferencias de estructura dentro de una misma célula. El estudio de la discusión entre la actividad enzímica y las diversas partículas aparece esporádicamente. D. E. Green estudia el sistema de «cicloforasa» en relación con la organización celular. Es evidente que aún no se puede estudiar la relación entre los numerosos datos obtenidos aisladamente mediante la microscopía electrónica y la bioquímica sobre el funcionamiento global de la célula.

Muchos artículos van acompañados de buenas ilustraciones, pero es irritante tener que pasar muchas páginas para hallar su explicación. Muchas de ellas no tienen escala, y el lector sospecha que los aumentos indicados en cifras redondas en el texto deben ser inexactos. J. Z. YOUNG

ZOOLOGIA

YOUNG, J. Z.: *The Life of Mammals.* XV + 820 págs. Oxford University Press, Londres. 1957. 84s.

Lo más importante que puede decirse de este libro es que no se trata simplemente de una obra sobre la estructura y funciones en los mamíferos. Por el contrario, se basa en un concepto general, que quizás no sea muy original, de que todo animal es un sistema autocontrolado cuyas actividades se encaminan al mantenimiento de un esquema estable. Pero que yo sepa, hasta ahora nadie había intentado interpretar el vasto número de datos anatómicos, fisiológicos, embriológicos, ecológicos y genéticos a la luz de los principios y propiedades de las máquinas auto-reguladoras. Sería erróneo deducir de esto que el autor considera que los animales no son otra cosa que servomotores. Por el contrario, este concepto, a su juicio, tiene aplicación limitada; sirve sólo para ayudarnos a interpretar la vida animal. El animal permanece vivo porque reacciona adecuadamente, tanto durante su desarrollo como durante su automantenimiento, durante la vida adulta. El animal hace uso de los datos que le proporciona la herencia, el ambiente y su propia experiencia, conservada en forma de memoria o transmitida a los semejantes en su vida social: en el caso del hombre, por tradición oral o escrita. Finalmente, el «esquema autoregulante» se transmite en forma de clave hereditaria — los genes — a la generación siguiente.

Durante la selección natural, los individuos sucumben por no responder adecuadamente; lo cual significa que cuando se ha producido una alteración genética quedan favorecidos aquellos organismos resultantes de la misma que mejor responden a su ambiente (alterado o no); eso es la evolución. La interpretación de los organismos desde el punto de vista de los mecanismos de control que permiten el mantenimiento de la vida es aplicable a todos los campos biológicos y suministra una noción unificadora en una materia en la que los métodos descriptivos y comparativos han producido ya numerosas generalizaciones, y el análisis ha resultado en innumerables principios de aplicabilidad parcial o restringida. Lo que busca del Profesor Young es un lenguaje que pueda aplicarse al organismo vivo como un todo; más tarde se verá si hay algunos aspectos de ese organismo que no puedan integrarse en dicho sistema. Mientras tanto, en esta obra propone un esquema general que sirve, como decía Darwin, «para guiar nuestras especulaciones».

Debemos señalar especialmente las ilustraciones de Miss E. R. Turlington y Miss J. I. D. de Vere, así como la

excelente presentación del libro, debida a la Clarendon Press.

GAVIN DE BEER

MEDICINA

Physiopathology of the Reticulo-Endothelial System. Simposio organizado por el Consejo de Organizaciones Internacionales de Ciencias Médicas (compilado por B. N. Halpern, B. Benacerraf y J. F. Delafresnaye). XII + 317 págs. Blackwell Scientific Publications, Oxford. 1957. 45s.

Un volumen dedicado al sistema reticulo-endotelial será siempre bien recibido ya que apenas hay aspecto de la medicina con el que no se halle relacionado tan importante concepto.

A una elegante introducción de Vallery-Radot sigue un estudio útil y conciso por Policard de la morfología y fisiología de la célula retículo-histiocítica, como él prefiere llamarla; Sadron establece los principios usados para determinar la forma y dimensiones de las proteínas globulares en solución.

Se estudian a continuación los tres aspectos principales del sistema retículo-endotelial. En primer lugar, los factores que influyen sobre la eficiencia funcional del sistema, estudiados en cuatro interesantes ponencias basadas sobre métodos de cálculo de la velocidad a la que las partículas de diversos tamaños se «desprenden» de la sangre y son englobadas por las células reticulo-endoteliales (R.E.). Todo depende, naturalmente, de la exactitud de la afirmación de que las partículas elegidas para cada investigación se comportan de la manera indicada. Deben conservar su individualidad durante el período de quantización y no mostrar tendencia a aglutinarse, como, según se afirma, sucede frecuentemente en los vasos pulmonares; su eliminacíon debe hacerse exclusivamente por medio de las células R.E. Nosotros hallamos difícil aceptar a la ligera tales afirmaciones, aunque diversos investigadores aseguran que casi todas las substancias introducidas pueden hallarse en el hígado y bazo. Aceptados tales postulados, nos encontramos ante ciertas características muy interesantes, tales como la notable capacidad selectiva del hígado respecto a pequeñas cantidades de partículas, la dependencia de la fagocitosis respecto a la velocidad del flujo sanguíneo frente a los fagocitos, los casos de fagocitosis preferencial y la avidez del bazo por las grandes partículas.

El segundo grupo de trabajos está dedicado a ciertos aspectos del metabolismo de las células R.E. Byers *et al.* sugieren, con la debida cautela, que la función R.E. es importante en la eliminación normal del colesterol quilomicrónico, y Vanotti presenta un equilibrado estudio del metabolismo del hierro. El trabajo de Miescher sobre la eliminación de los corpúsculos rojos por el sistema es un modelo en un tema muy difícil y complicado. Hahn y sus colegas describen sus fascinantes experimentos sobre la producción de la cirrosis y de la ascitis mediante la irradiación masiva de los sistemas R.E. con coloides áureos radiactivos,

El tercer aspecto del simposio nos enfrenta con la cuestión más interesante de la medicina: la defensa contra la infección. Miles resume sus doctrinas sobre las defensas locales y su relación con la defensa R.E. general; Halpern *et al.* aplican sus métodos cuantitativos a la infección experimental; Cruchaud y Tekul muestran que la cortisona modifica la distribución de anticuerpos en el organismo aumentando la proporción de anticuerpos celulares en relación con los circulantes; Bell estudia el carácter de algunas reacciones de tejidos hipersensitivos; y Dean trata de las células R.E. en general en su relación con las enfermedades. Finalmente, debemos a Lewis Thomas una pequeña obra maestra sobre la función del sistema R.E. en la reacción ante las endotoxinas. G. R. CAMERON

Movement of the Heart and Blood in Animals. Ensayo anatómico por William Harvey, traducido al inglés de su original latino por Kenneth J. Franklin. XII + 209 págs. Publicado para el Royal College of Physicians de Londres por Blackwell Scientific Publications, Oxford. 1957. 17s. 6d.

William Harvey murió el 3 de junio de 1657 a la edad de 80 años. En Londres y en su villa natal, Folkestone, se ha celebrado un Congreso para honrar su tercer centenario; a él acudieron todos cuantos se interesan en su persona o en su trabajo, o en las innumerables ramificaciones y desarrollos de su labor. La presente traducción de su gran libro *Exercitatio anatomica, De motu cordis et sanguinis in animalibus* fue, muy apropiadamente, presentada a los miembros de ese Congreso.

El texto de Harvey apareció primeramente en latín en Frankfurt am Main en 1628, publicado por William Fitzer. A juicio de todos, su publicación es uno de los grandes momentos de la ciencia, ya que supone la base de la moderna fisiología experimental y de los millares de importantes observaciones clínicas realizadas durante los tres últimos siglos.

La edición de 1628 tiene sólo 72 páginas. Tanto la versión latina como la traducción inglesa reproducida por el Profesor Franklin ocupan aproximadamente el mismo espacio. Pero la letra de Harvey era muy mala y el texto de 1628 está lleno de erratas, algunas reconocidas por el mismo impresor. Ha sido reproducida muchas veces, en facsímil o en nueva impresión, y traducida en diversas ocasiones. El Profesor Franklin, muy acertadamente a nuestro juicio, no ha basado su versión inglesa en la lujosa y erudita edición publicada por el *Royal College of Physicians of London* en 1766. Su nueva versión tiene mayor elegancia literaria y exactitud que todas las hasta hoy aparecidas. El gran sentido crítico, el exacto conocimiento del original y de las dificultades que se les presentaban tanto a Harvey como al público a quien iba dirigida la obra, hacen de esta versión la más adecuada de todas las existentes. CHARLES SINGER

AGRICULTURA

Plant Protection Conference 1956. XI + 315 págs. Butterworths Scientific Publications, Londres. 1957. 50s.

Durante los últimos 30 años se han realizado notables progresos en el rendimiento y calidad de las cosechas en todas las partes del mundo. El empleo de substancias químicas contra las plagas, enfermedades y hierbas parásitas, el desarrollo de plantas resistentes y la aplicación de mejores métodos de nutrición y cultivo, han contribuido todos a este resultado. Este libro recoje las intervenciones en una conferencia a la que asistieron más de 200 científicos, convocada por *Plant Protection Ltd.*, para estudiar los aspectos fundamentales y desarrollos futuros de la nueva ciencia de la protección de cultivos.

Sir Frank Engledow, en un estimulante discurso inaugural señala la dependencia de la protección de las cosechas respecto a las ciencias básicas, y la responsabilidad que incumbe a los científicos de que las prácticas empleadas se basen en sólidos principios. El aspecto mundial de esta cuestión es tratado hábilmente por L. G. Knoll (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación),

quien estudia las plagas y enfermedades de importancia internacional y las medidas de cooperación puestas en práctica para luchar contra aquéllas. Los problemas resultantes del cultivo de cosechas resistentes a las enfermedades son tratados por W. F. Hanna (Canadá), y la aplicación de la genética para obtener variedades de algodón resistentes a ciertas infecciones es estudiada por R. L. Knight. El Profesor Suchorukov (U.R.S.S.) contribuye con un valioso artículo sobre la inmunología vegetal. El proceso de la toxicidad de los fungicidas es tratado por S. A. E. McCallan (U.S.A.), J. W. L. Beament y J. T. Martin (Gran Bretaña), mientras que los compuestos sistémicos para la lucha contra las enfermedades y las hierbas parásitas reciben especial atención de R. L. Metcalf (U.S.A.), E. Åberg (Suecia), V. J. Masten y J. Hočevar (Yugoeslavia) y P. W. Brian (Gran Bretaña). J. M. Barnes (Gran Bretaña), R. Fabre y R. Truhaut (Francia) y F. J. D. Thomas (Australia) estudian los riesgos que entraña para operadores y consumidores el empleo de productos químicos y el efecto de los residuos en el suelo. La mecánica de la formación de gotículas durante el rociado está estudiada por R. P. Fraser (Gran Bretaña), y Van den Muijzenburg (Holanda) y R. C. Rainey (Gran Bretaña) estudian los métodos de rociado.

La protección de las cosechas es una técnica en rápida expansión y es por lo tanto esencial estudiar de cuando en cuando las interrelaciones de sus distintos aspectos para colocar a éstos en la debida perspectiva. Este libro cumple admirablemente dicho propósito, pues contiene gran riqueza de información, tanto en las ponencias presentadas como en los debates, recogidos *in extenso*. Esta publicación ha de ser de gran interés no sólo para los especialistas sino para todos aquéllos a quienes interesen los problemas de la producción de alimentos.

J. T. MARTIN

HISTORIA DE LA CIENCIA

CARTER, C. F. y WILLIAMS, B. R.: *Industry and Technical Progress*. VIII + 244 págs. Oxford University Press, Londres. 1957. 25s.

Este informe, preparado por dos economistas, contiene los resultados de un cuidadosísimo análisis de los factores que influyen sobre la aplicación de los descubrimientos científicos a la técnica industrial británica. Sin embargo, a pesar de la gran labor que ha supuesto su compilación, es un documento poco valioso, pues no llega a dar el impulso audaz e imaginativo que, a su juicio mismo, necesitan tantas industrias. Un capítulo muestra la inevitabilidad de que ciertos descubrimientos se realizasen en la Gran Bretaña y se desarrollasen en el extranjero: por ejemplo, el transistor. Pero hubiera sido más útil que se nos hubiese descrito el eficaz sistema de administración e investigación de los *Bell Telephone Laboratories*, que tan eficazmente han colaborado en el desarrollo de transistores y otras tantas cosas más. ¿ Por qué no se nos habla, en relación con Calder Hall, que es el triunfo técnico más notable de la Gran Bretaña, de la forma audaz y original en que la investigación se ha integrado con las actividades de ingeniería, lo que ha hecho posible el rápido progreso?

Poco se dice acerca del papel que han representado los ingenieros, sobre cuya intuición y experiencia reposa considerablemente el éxito de la aplicación de los resultados de las investigaciones. Una mayor productividad es, sin duda, uno de los principales aspectos del progreso técnico; en este respecto, el sistema del «estudio del trabajo» desarrollado por un ingeniero, Sir Ewart Smith, es consecuencia directa de las «investigaciones operacionales» que nacieron durante la guerra de un esfuerzo analítico científico.

Las inseguras afirmaciones sobre la necesidad de la presencia de hombres de ciencia en las juntas de dirección, con sus argumentos en pro y en contra tan cuidadosamente equilibrados, pueden haber sido ciertas en el pasado, y quizás sean hoy tranquilizadoras para quienes temen la presencia de ingenieros y científicos en los órganos que toman fundamentales decisiones. Pero, ¿será lo mismo en el futuro? No hay que olvidar que los productos que muchas fábricas crearán dentro de diez años son hoy totalmente desconocidos.

HAROLD HARTLEY

SINGER, Charles, HOLMYARD, E. J., HALL, A. R. y WILLIAMS, Trevor I. (Directores de la edición): *A History of Technology*, Vol. II. *The Mediterranean Civilizations and the Middle Ages*. LVII + 802 págs. Clarendon Press, Oxford. 1956. £8 8s.

El Volumen II de esta magnífica obra continúa el estudio del desarrollo de la tecnología occidental desde *c.* 700 (a. J.C.) hasta *c.* 1500 (d. J.C.), período de gran interés en la historia humana. Comienza con la aparición de la ciudad-estado en Grecia, sobre las ruinas de la cultura micénica. La filosofía de la antigua Grecia alcanzó un nivel inigualado en los 2000 años siguientes, pero no se estimularon grandemente las artes mecánicas, de las que Xenofonte escribió que «son un estigma social y deshonor de nuestras ciudades». Y así, finalmente, Grecia fue vencida por los romanos, pueblo más práctico, a pesar de los esfuerzos de Arquímides, a quien se describe en este volumen como «el ingeniero militar más grande de toda la antigüedad».

Por el contrario, los romanos fueron un pueblo intensamente práctico. Adoptaron y mejoraron las técnicas aprendidas de las naciones orientales, extendiéndolas por el occidente. «Su conocimiento práctico de la maquinaria no fue superado hasta nuestro siglo XVIII», dice R. J. Forbes con cierta exageración perdonable. Pero cuando se derrumba el Imperio Romano, como un mastodonte demasiado pesado para mantenerse en pie, Europa occidental cae de nuevo en el letargo y la pigricia. La tecnología dormita durante siglos, excepto en contados casos, tales como el fundido de las broncíneas campanas catedralicias, ya común en el siglo IX. «Esa característica creación de la Edad Media», las llama Froude.

El siglo XI produce un cierto renacimiento, no debido a una especial inventividad de Europa occidental sino a la más fácil transmisión de los conocimientos y técnicas del Oriente. Aún así, si un ciudadano de la antigua Roma hubiera llegado a la Inglaterra del siglo XIV, después de 1000 años de letargo, habría encontrado pocas cosas — tecnológicamente hablando — que le sorprendiesen y muchas que debería condenar.

El período de este volumen termina con la entrada en escena del asombroso genio de Leonardo de Vinci en ese momento en que comienzan a ejercer su influencia «los tres grandes elementos de la civilización moderna (según los consideraba Carlyle): la pólvora, la imprenta y el protestantismo».

La lectura de tal proceso y sus detalles es fascinadora. El volumen está bellamente ilustrado y presentado, y el lector lo cierra profundamente agradecido a los autores y editores y a la gran compañía que ha hecho posible su publicación.

H. T. TIZARD

Revistas resumidas de libros

(Estas revistas tienen carácter descriptivo más bien que crítico y sirven para dar una indicación general del contenido y naturaleza de las obras tratadas.)

MEDAWAR, P. B.: *The Uniqueness of the Individual.* 191 págs. Methuen & Co. Ltd., Londres. 1957. 18s.

Colección formada por diez ensayos sobre problemas fundamentales de la biología, escritos durante la década 1946–56. El título es el del último ensayo, escrito especialmente para este libro. Tratan en general de los problemas de la evolución. Los ensayos más antiguos han sido algo revisados y anotados para recoger nuevas ideas y corregir algunos errores.

PIPPARD, A. J. S. y BAKER, J. F.: *The Analysis of Engineering Structures* (tercera edición). XII + 564 págs. Edward Arnold (Publishers) Ltd., Londres. 1957. 60s.

El propósito de este libro, ya bien establecido, es ofrecer a los estudiantes de ingeniería un estudio general de las teorías sobre las que se basan los diseños estructurales. Gran parte del libro ha sido nuevamente redactada desde la anterior edición (1943), suprimiéndose otras secciones que se pueden hallar fácilmente en otras publicaciones. Los arcos, anillos, vigámenes, etc., reciben ahora un tratamiento diferente gracias al más elegante método de la superposición. Una importante revisión afecta al capítulo sobre los muros de retención, redactado por el Dr. A. W. Bishop.

ALLPORT, Noel L. y KEYSER, J. W.: *Colorimetric Analysis* (segunda edición). Vol. I. XI + 424 págs. Chapman and Hall Ltd., Londres. 1957. 50s.

Se trata de una versión totalmente nueva del *Colorimetric Analysis* de N. L. Allport, publicado originariamente en un solo volumen en 1945. Desde esa fecha, los métodos y aplicaciones del análisis colorimétrico se han extendido tanto que han hecho necesaria una nueva edición en dos volúmenes y con dos autores. El primer tomo trata del uso del método colorimétrico para los análisis bioquímicos y clínicos; el segundo tratará del análisis de metales, alimentos, productos farmacéuticos, etc. Como en la edición original, no se incluyen estudios teóricos. Los métodos descritos se estudian críticamente, señalándose sus limitaciones.

SPITZER, Lyman: *Physics of Fully Ionized Gases.* IX + 105 págs. Interscience Publishers Inc., Nueva York; Interscience Publishers Ltd., Londres. 1956. En rústica, $1,75; encuadernado, $3,50.

Aunque no se conocen gases totalmente ionizados, los que contienen cantidades despreciables de átomos neutrales son de considerable interés, tanto práctico como teórico. Por ejemplo, el helio del Sol y de la corona solar existe principalmente en forma de núcleos desprovistos de sus dos electrones orbitales. Este libro sobre los gases compuestos enteramente de núcleos y electrones está destinado a los estudiantes que poseen ya ciertos conocimientos de física teórica, pero quienes no han hecho un estudio especializado de la teoría cinética de los gases.

Coloquios de la Fundación Ciba sobre Gerontología. Vol. III, *Methodology of the Study of Ageing.* Preparado por G. E. W. Wolstenholme y Cecilia M. O'Connor. X + 202 págs. J. and A. Churchill Ltd., Londres. 1957.

Este estudio, tercero dentro de la rama de la gerontología organizado por la Fundación Ciba, tuvo como objeto analizar los resultados de largos experimentos sobre los cambios gerontológicos en hombres y animales. En tales estudios, la metodología tiene importancia fundamental. Este volumen contiene trece ponencias sobre los métodos gerontológicos que se discutieron durante el coloquio.

American Institute of Physics Handbook. (Edición a cargo de Dwight E. Gray.) XI + 1523 págs. McGraw-Hill Book Co. Inc., Nueva York; McGraw-Hill Publishing Co. Ltd., Londres. 1957. £5 12s. 6d.

Se trata de una colección altamente concentrada y puesta muy al día de tablas, gráficas y fórmulas físicas. Es obra de noventa especialistas y contiene ocho secciones: matemáticas, mecánica, calor, acústica, magnetismo y electricidad, óptica, física atómica y molecular y física nuclear. Las dos últimas secciones ocupan la tercera parte del libro. Los temas están tratados con gran amplitud, encontrándose datos, por ejemplo, referentes a materias tan diversas como la geodesia, la oceanografía, la radioastronomía y la aerodinámica.

The Encyclopedia of Chemistry. (Edición a cargo de G. L. Clark y G. G. Hawley.) XVI + 1037 págs. Reinhold Publishing Corporation, Nueva York; Chapman and Hall Ltd., Londres. 1957. 156s.

Se trata de una colección de artículos sobre química pura y aplicada, escritos por unos quinientos especialistas norteamericanos; se subrayan naturalmente los aspectos que interesan en ese país. Las referencias cruzadas y un índice sirven para hallar los datos referentes a los temas que no tienen encabezamiento específico.

The First One Hundred and Fifty Years. XXV + 242 págs. John Wiley & Sons Inc., Nueva York. 1957.

Historia de la casa editorial John Wiley & Sons, especializada en publicaciones científicas, que celebra ahora sus 150 años de existencia. Tiene interés no sólo por ser un relato de la evolución de un pequeño editor hasta llegar a convertirse en una gran casa especializada, sino también porque arroja luz sobre ciertos aspectos de la historia norteamericana desde 1807. Libro espléndidamente presentado, es un homenaje adecuado a los éxitos de la compañía que conmemora.

Statistical Methods in Research and Production, with Special Reference to the Chemical Industry. (Tercera edición, a cargo de Owen L. Davies.) X + 396 págs. Publicado para Imperial Chemical Industries Ltd. por Oliver and Boyd, Edimburgo. 1957. 45s.

Esta obra clásica sobre los métodos estadísticos destinada a los investigadores en la ciencia e industria ha sido notablemente revisada desde su última edición (1954). Siete de los once capítulos han sido redactados de nuevo. Se introducen por primera vez temas como los aspectos económicos de las pruebas y experimentos, el análisis de la covariancia, el muestreo secuencial, el cálculo de los componentes de variancia y de los límites de confianza.

Notas sobre los colaboradores

R. E. RICHARDS

Nació en 1922 y estudió en el *St. John's College* de Oxford. Desde 1944 hasta 1947 trabajó sobre la espectroscopía de rayos infrarrojos en el Laboratorio de Físico-química de Oxford. Posteriormente ha investigado las propiedades físicas de los compuestos de clatrato; durante los últimos ocho años ha explorado las aplicaciones químicas de la resonancia magnética nuclear, tema sobre el que ha publicado diversos trabajos. Ha recibido la Medalla «Corday-Morgan» de la *Chemical Society* en 1954 y una Bolsa de estudios para investigaciones en la Universidad de Harvard en 1955.

R. N. ROBERTSON

Nació en Melbourne en 1913 y estudió en *St. Andrew's College*, Nueva Zelandia, y en la Universidad de Sydney. En 1936 fue a Cambridge donde continuó sus estudios durante tres años con una beca fundada en 1851. En 1939 regresó a Sydney como profesor de botánica. En 1946 ingresó en la Organización para la Investigación Industrial y Científica del Commonwealth, donde es hoy Jefe de Investigaciones de la División de Conservación de Alimentos y Transporte. Sus investigaciones se han referido principalmente a la migración y acumulación de sales en las plantas, las mitocondrias y los procesos fisiológicos del desarrollo y maduración de la fruta.

CYRIL STANLEY SMITH

Nació en Birmingham en 1903 y estudió en la Universidad de Birmingham y, después de emigrar a los Estados Unidos, en 1924, en el Instituto de Tecnología de Massachusetts. Durante 15 años fue especialista en investigaciones metalúrgicas en la *American Brass Company*, y durante la guerra dirigió los trabajos metalúrgicos en el Laboratorio de Los Alamos. En 1946 fue nombrado primer Director del Instituto para el Estudio de Metales de la Universidad de Chicago. Ha recibido la Medalla del Mérito, de los Estados Unidos, las del *Franklin Institute* y del *American Institute of Mechanical Engineers*. Sus investigaciones se han referido a la constitución y estructura de las aleaciones y a la metalurgia del plutonio. Durante 1955–56 pasó su año sabático en Londres, donde se dedicó a realizar investigaciones sobre la historia de la ciencia y la tecnología, materia que desde antiguo despertaba su interés.

E. F. WARBURG

Nació en 1908 y estudió en el *Trinity College* de Cambridge. Fue profesor en este último y es en la actualidad Curador del *Druce Herbarium*, Universidad de Oxford. Se ha especializado en la taxonomía de las especies británicas y es autor (en colaboración) de *Flora of the British Isles*. Es Director de *Watsonia*, revista de la *Botanical Society of the British Isles*.

H. GUTFREUND

Nació en Viena en 1921 y fue a Inglaterra en 1938. Entre 1943 y 1956 ha trabajado con diversas unidades de investigación química de la Universidad de Cambridge, primero sobre la estructura y propiedades de las moléculas de proteína en solución, y, durante los últimos cuatro años, sobre los mecanismos químicos de las reacciones de enzimas. En 1952 recibió una Bolsa de estudios de la Fundación Rockefeller para trabajar en el laboratorio de J. S. Fruton en la Universidad de Yale. Posteriormente ha realizado investigaciones en el *Sterling Chemistry Laboratory* de dicha Universidad. Ha sido nombrado recientemente miembro del personal del *National Institute for Research in Dairying*, donde continuará sus estudios sobre los procesos enzimáticos.

G. PORTER

Nació en 1920 y estudió en las Universidades de Leeds y Cambridge. Después de la guerra realizó investigaciones en la Universidad de Cambridge donde desarrolló técnicas para la observación y estudio de especies químicas inestables. Más tarde fue nombrado Subdirector de Investigaciones de Físico-química. En 1954 fue nombrado Subdirector de la *British Rayon Research Association*, y en 1955 catedrático de físico-química de la Universidad de Sheffield. Este año ha recibido la Medalla «Corday-Morgan» de la *Chemical Society*.